



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA METALOGÊNESE

Ricardo Perobelli Borba

**ARSÊNIO EM AMBIENTE SUPERFICIAL: PROCESSOS GEOQUÍMICOS
NATURAIS E ANTROPOGÊNICOS EM UMA ÁREA DE MINERAÇÃO
AURÍFERA**

Tese apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida
por Ricardo Perobelli Borba
e aprovada pela Comissão Julgadora
em 19/04/02

Bernardino Ribeiro de Figueiredo
ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO

Abril - 2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE 40
Vº CHAMADA UNICAMP
6644a
V EX
TOMBO BCI 49410
PROC 16.83710
B DX
PREÇO R\$11,00
DATA
Nº CPD

CMQ0168292-8

BIB ID 242725

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IG - UNICAMP

Borba, Ricardo Perobelli

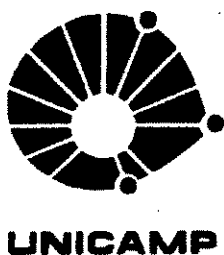
B644a

Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera / Ricardo Perobelli Borba.- Campinas, SP.: [s.n.], 2002.

Orientador: Bernardino Ribeiro Figueiredo

Tese (doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Arsênio. 2. Oxidação. 3. Sedimentos (geologia). 4. Águas subterrâneas – aspectos ambientais. 5. Água poluição. 6. Ouro - Quadrilátero Ferrífero (MG). I. Figueiredo, Bernardino R.
II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências
III. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA METALOGÊNESE

Ricardo Perobelli Borba

**ARSÊNIO EM AMBIENTE SUPERFICIAL: PROCESSOS GEOQUÍMICOS
NATURAIS E ANTROPOGÊNICOS EM UMA ÁREA DE MINERAÇÃO
AURÍFERA**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Aprovada em: 19/04/2002

PRESIDENTE: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

EXAMINADORES:

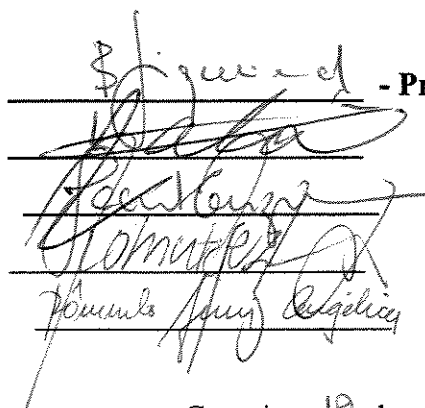
Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Jr

Prof. Dra. Jacinta Enzweiler

Prof. Dr. Roberto Perez Xavier

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica

 - Presidente

Campinas, 19 de abril de 2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

225026

Aos meus Pais, a minha companheira Marina e
aos meus filhos Yasmin, André e Hugo pelo amor,
carinho e incentivo.

Ao amigo João F.M.Hippertt pelo estímulo ao
pensamento científico crítico

Agradecimentos

A realização deste trabalho contou com a participação de várias pessoas e entidades às quais registro aqui meus agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Bernardino Ribeiro Figueiredo inicialmente pelo convite de participar desta pesquisa, que foi fundamental para o meu progresso profissional, pela orientação firme e sempre presente, pela liberdade de pensamento e de trabalho, pela confiança e pela grande amizade ao longo da nossa jornada.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pela fornecimento de bolsa de Estudo (processo 97/14446-6).

Aos amigos, Dr. Barry Rawlins (British Geologic Survey) e Prof. Dr. Joerg.Matschullat (Freiberg Technical University and Bergakademie) pela convivência e ensinamentos em nossa agradáveis etapas de campo pelas montanhas de Minas. Ao Geol., MSc, José Adilson Cavalcante, pela grande amizade e importante ajuda nos túneis de Minas.

Aos senhores Walter Rodrigues e Roberto Rodrigues, proprietários da Cia Mina de Passagem, pela oportunidade, confiança e apoio na realização da pesquisa na mina de Passagem. Ao pessoal da mina da Passagem, e em especial Marcelo (The Kid) e Teinha, pelo auxílio e amizade nas etapas de campo na mina.

Aos laboratórios de difratometria de Raios-X do Depto.de Geologia/Escola de Minas/Ufop e do Instituto de Geociências da Unesp, nas pessoas da Profa. Dra. Angélica F. D. C. Varajão, Prof. Dr. Antenor Zanardo, e Técnicos Wanderlei e Wladimir, e a estagiária Ana pela realização das análises de difratometria de raios-x.

Ao amigo Fernando Tallarico pelo auxílio na interpretação dos difratogramas de raios-x e pela versão em inglês (abstract) do resumo da tese.

A Profa. Dra. Jacinta Enzweiler, e a Química, MSc, Maria Aparecida Vendemiatto pela amizade, confiança depositada e sensibilidade ao tornaram viável o trabalho no Laboratório de Geoquímica Analítica do IG/Unicamp. Ao grande Fabio Zambello, amigo de todas as horas, pelas análises de As em água e pela minha iniciação na análise de As em água.

A Dailto Silva pelo suporte no uso do laboratório de microscopia eletrônica do IG/Unicamp.

A Geóloga Fernanda Cunha da CPRM/Rio, e a própria CPRM, pelas análises químicas de amostras de água.

Aos membros da Banca de Qualificação, Profs. Drs. Rômulo Angélica, Jacinta Enzweiler e Roberto Perez Xavier pelas discussões e interessantes sugestões à tese.

Aos Profs. Drs. Joerg.Matschullat, Solange Cadore, Sueli Yoshinaga Pereira pelas discussões sobre o trabalho e revisões de textos.

A Renato Neder, Márcio Ferrari, Catarina Toledo, Fernanda Cunha, Fernando Tallarico, Monge pela convivência e amizade.

A minha mãe Mafalda e a minha sogra Josefa pelo apoio dado em casa em minhas etapas de campo e em outros momentos. A Marina pela revisão de textos.

Índice

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 O As e a saúde humana	2
1.2 Aspectos da Geoquímica do As	3
1.3 Alguns casos de contaminação de águas subterrâneas por As	7
1.4 A contaminação por As no Brasil	9
1.6 Objetivos	12
1.7 Metodologia	12
1.8 Estrutura da Tese	13
1.9 Principais contribuições deste trabalho	15
1.10 Referências Bibliográficas	16
 CAPÍTULO 2 - GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF ARSENIC IN THE IRON QUADRANGLE, MINAS GERAIS, BRAZIL	 20
2.1 Introduction	20
2.2 Materials and methods	23
2.3 Results	25
2.3.1 River water and sediments	25
2.3.2 Arsenic speciation and bioavailability	33
2.3.3 Arsenic mobility related to ore deposit weathering	35
2.4 Discussions	37
2.5 Conclusions	41
2.6 References	44

CAPÍTULO 3 - MÉTODO QUANTITATIVO DE ANÁLISE DO AS_{TOTAL} E ESPECIAÇÃO DO AS INORGÂNICO E MODOS DE PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS

52

3.1 Introdução

52

3.2 Materiais e métodos

55

3.2.1 Instrumental

55

3.2.2 Reagentes e Soluções

55

3.3 Métodos

57

3.4 Resultados e discussões

58

3.4.1 Avaliação da [As³⁺] na leitura padrão de As_{Total}

58

3.4.2 A preservação da concentração de As³⁺ em amostras de água

63

3.5 Conclusões

67

3.6 Referências Bibliográficas

68

CAPÍTULO 4 - A OXIDAÇÃO DA ARSENOPIRITA E A MOBILIDADE DO AS EM AMBIENTES SUPERFICIAIS TROPICAIS

70

4.1 Introdução

70

4.2 Caracterização geológica dos locais de coleta de amostras e ocorrência de arsenopirita

71

4.3 Materiais e Métodos

73

4.3.1 Amostras de rochas e de material precipitado

73

4.3.2 Amostras de água de mina

74

4.3.3 Modelagem Hidrogeoquímica

74

4.4 Resultados

75

4.4.1 Estudos mineralógicos e microanálises

75

4.4.2 Ocorrências de arsenopirita sem carbonatos

76

4.4.3 Ocorrências de arsenopirita associada a carbonatos

77

4.4.4 Oxidação da arsenopirita: ambiente superficial x ambiente sub-superficial e minerais formados

80

4.4.5 Hidrogeoquímica das águas das minas do Chico Rei e Passagem

81

4.4.6 Modelagem hidrogeoquímica da interação água-rocha

83

4.4.6.1 Modelagem Inversa

83

4.4.6.2 Modelagem Direta

86

4.5 Discussões	90
4.5.1 Oxidação da arsenopirita	90
4.5.2 Ambientes geoquímicos em subsuperfície	93
4.5.3 Liberação e retenção de As	94
4.6 Conclusões	95
4.7 Referências Bibliográficas	96
 CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	 110
 ANEXOS	 113

Índice de Figuras

Figura 1.1: Mapa de localização das bacias hidrográficas dos rio das Velhas (A), Carmo (B) e Conceição (C).	16
Fig. 2.1 - The Iron Quadrangle and study areas localization map.	20
Fig. 2.2 - Map over the Velhas River basin with sampling sites indicated (a); As concentrations in stream sediments (b); and, As concentrations in filtered water (c).	24
Fig. 2.4 - Map over the Carmo River basin with sampling sites indicated (a); As concentrations in stream sediments (b); and, As concentrations in filtered water (c).	28
Fig. 2.5 - Piper diagram depicting the chemical compositions of water from the Carmo River basin.	29
Fig. 2.6 - Map over the Conceição River basin with sampling sites indicated (a); As concentrations in stream sediments (b); and, As concentrations in filtered water (c).	31
Fig. 2.7 - Piper diagram depicting the chemical compositions of water from the Conceição River basin.	32
Fig. 2.8 - The As-O-H system as function of pH and Eh according to Vink (1996) for $[As] = 10^{-6}$ m at 25°C and 1 bar. The field indicate the Iron Quadrangle waters plot in relation to the stability fields of As-hydroxianions. Bolded symbols are the samples submitted to speciation tests.	34
Fig. 2.9 - Electronic backscattered image of an arsenopyrite grain partially transformed to scorodite in the oxidation zone of the Passagem gold mine.	36
Fig. 2.10 - Electronic backscattered image of an arsenopyrite grain partially oxidized coexisting with arsenic-bearing goethite in the Chico Rei mine.	36
Fig. 2.11 - Electronic backscattered image of arsenic-bearing iron oxide and iron hydroxide in the oxidation zone of the Raposos gold mine.	37
Fig. 2.12 - The As-geochemistry map of the Iron Quadrangle based on stream sediment analyses, according to Oliveira <i>et al.</i> (1979), Eleutério (1997) and this study.	43
Figura 3.1: Gráficos dos resultados das leituras de As nas amostras de água versus as concentrações de As^{3+} + As^{5+} . A reta representa a regressão linear dos dados. A concentração de As^{5+} das amostras, que é constante, esta indicada no interior dos gráficos. O eixo das abcissas representa a soma das concentrações de As^{5+} e As^{3+} presentes na amostra. O eixo das ordenadas representa as concentrações obtidas com as leituras das amostras. Legenda: A - ADI - As^{3+} ; B - ADI - As^{3+} - Ac; C - ADI- As^{5+} + As^{3+} ; D - ADI- As^{5+} + As^{3+} - Ac; E - Merck; F - - Merck-Ac; G - AM- As^{5+} + As^{3+} ; H - AM- As^{5+} + As^{3+} -Ac. (Ac- amostra acidulada).	62
Figura 4.1: Mapa de localização das cidades onde ocorrem as mineralizações auríferas aqui estudadas	73
Figura 4.2: Cristal de arsenopirita (1) com alvéolos de dissolução ao lado de escorodita (2). Escala: 20 μ m. Veio superficial de quartzo-arsenopirita, Lages.	100
Figura 4.3: Alvéolos de dissolução na arsenopirita (1) com inúmeros pontos de corrosão no interior, grão de escorodita (2) precipitado no interior de um dos alvéolos. Veio superficial de quartzo-arsenopirita, Lages.	100
Figura 4.4: Camada de arsenato de ferro hidratada (1), com gretas de dissecação, sobre arsenopirita (mineral branco que aparece sob as gretas de contração) e grãos de escorodita (2) precipitados sobre a camada de arsenato de ferro e sobre outros minerais (vide canto superior esquerdo da figura). Veio superficial de quartzo-arsenopirita, Lages.	101

- Figura 4.5: Arsenopirita (1), com inúmeras cavidades de corrosão em sua superfície, ao lado de goethita (2), rica em As (~5%), precipitada na porosidade secundária desenvolvida em função da oxidação da rocha. Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei. 101
- Figura 4.6: Amostra de veio de quartzo-arsenopirita bandado onde ocorre a substituição da arsenopirita (1) pela escododita (2) através de bordas e fraturas dos cristais de arsenopirita. Notar o aspecto maciço da escorodita. Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei. 102
- Figura 4.7: Detalhe da Fig. 4.6 Notar as frentes irregulares de oxidação nos cristais de arsenopirita (1) e o aspecto maciço da amostra, sugerindo a ocorrência de difusão atômica como meio de entrada (H_2O , O_2) e saída (Fe, As, S) de matéria, uma vez que a escorodita (2) precisa do dobro do volume ocupado pela arsenopirita para uma substituição completa da mesma. Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei. 102
- Figura 4.8: Parte da amostra próxima à borda do veio bandado de quartzo-arsenopirita, mostrado na Fig. 4.6, onde a arsenopirita (1) foi praticamente toda substituída pela escorodita (2). Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei. 103
- Figura 4.9: Superfície do veio de quartzo-arsenopirita (Fig. 4.6 –4.8) onde a arsenopirita foi totalmente substituída, e restos da escorodita (1) que devido ao processo de dissolução incongruente perde As e se transforma em óxido de ferro (2) com As. Notar o aspecto maciço da escorodita e poroso do óxido de ferro. Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei. 103
- Figura 4.10: Arsenopirita (1) recoberta pela camada de arsenato de ferro hidratada (2) composta por $FeAsO \cdot nH_2O$, com traços de Ca,S. Sobre a camada de arsenato de ferro houve a precipitação de cristais fibrosos (3) compostos por $FeCaAsO$. Veio superficial de quartzo-carbonato-arsenopirita, Antônio Pereira. 104
- Figura 4.11: Contato contínuo e irregular entre arsenopirita (1) e camada de arsenato de ferro hidratado (2). Notar as rachaduras no arsenato de ferro em função da perda de água de hidratação durante a secagem da amostra. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120. 104
- Figura 4.12: Detalhe da Fig. 4.11. A camada de ferro hidratado (1) substitui a arsenopirita do mesmo modo que a escorodita substitui a arsenopirita na mina do Chico Rei, Fig. 4.6-4.8, o contato é a superfície de oxidação da arsenopirita. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120. 105
- Figura 4.13: Poro secundário com cristal de arsenopirita (1) recoberto pela camada de arsenato de ferro hidratado (2) que envolve todo o poro. No centro do poro houve a precipitação de gipsita (3) e óxido de ferro com As, indicando uma sequência de precipitações relacionada com a elevação de pH do meio. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120. 105
- Figura 4.14: Cristais secundários de dolomita (1) e óxido de ferro com As (2) precipitados em porosidade secundária da rocha. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120. 106
- Figura 4.15: Na superfície da arsenopirita (1) das rochas com carbonato apresenta os alvéolos de oxidação são pouco desenvolvidos em comparação com aqueles observados nas amostras de veios com quartzo-arsenopirita das Lages e mina do Chico Rei (Fig. 4.2, 4.3 e 4.5). Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120. 106
- Figura 4.16: Camada de gipsita (3) recobrindo arsenato de ferro hidratado (2) e arsenopirita (1). Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N315. 107

- Figura 4.17: Detalhe da Fig. 4.16. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N315. 107
- Figura 4.18: Arsenato de ferro (1) ao lado de ankerita (2). A camada de arsenato de ferro, proveniente da oxidação da arsenopirita, deveria estar envolvendo completamente os cristais de arsenopirita, ao se quebrar a amostra os cristais de arsenopirita devem ter se desprendido. Notar que a ankerita não possui sinais de dissolução. Veio de quartzo-arsenopirita-carbonato, Mina de Passagem, N315. 108
- Figura 4.19: Pseudomorfos de arsenopirita (1) substituídos por FeAsCaO em meio a massa de turmalinas (2) inalteradas. Notar que o FeAsCaO ocorre somente nos locais onde havia arsenopirita, não podendo ser uma precipitação a partir de soluções. Turmalinito, Mina da Passagem, N265. Escala: 400 μ m. 108
- Figura 4.20: Detalhe da Fig. 4.20 mostrando os cristais de turmalina (1) frescos ao lado do pseudomorfo (FeAsCaO) de arsenopirita (2) e restos de arsenopirita (3). Turmalinito, Mina de Passagem, N265. Escala: 80 μ m 109
- Figura 4.21: Cristais granulares brancos (1) de escoroditas precipitados sobre parede da mina próximo a veio de quartzo-arsenopirita, a amostra macroscópica possui cor verde-amarelada. Precipitação sobre parede da mina de Passagem, N120, 109
- Figura 5.1: Diagrama esquemático da trajetória do As no Quadrilátero Ferrífero, com os principais processos físicos e químicos e os produtos formados. 112

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Limites máximos de As em água potável	3
Tabela 1.2: Locais no mundo com água contaminada por As e suas fontes de contaminação.	7
Table 2.1: Water chemical composition of Velhas river basin	47
Table 2.2: Chemical composition of Velhas basin sediments.	47
Table 2.3: Water chemical composition of Carmo river basin	48
Table 2.3: (continuation) Water chemical composition of Carmo river basin	49
Table 2.4: Chemical composition of Carmo basin sediments.	50
Table 2.5: Water chemical composition of Conceição river basin	50
Table 2.6: Chemical composition of Conceição basin sediments.	51
Tabela 3.1: Composições químicas das amostras de água naturais	56
Tabela 3.2: Síntese dos tipos de amostras utilizados e das adições das soluções de As^{5+} e As^{3+} .	57
Tabela 3.3: Resultados obtidos nas leituras das amostras de águas sintéticas (valores médios)	61
Tabela 3.4: Resultados das regressões lineares e equações das retas correspondentes	63
Tabela 3.5: Resultados obtidos nas leituras das amostras de águas naturais	63
Tabela 3.6: Características das amostras utilizadas no estudo de preservação de As^{3+}	64
Tabela 3.7: Variação da concentração de As^{3+} ao longo do tempo. Concentrações	65
Tabela 3.8: Porcentagens de recuperação entre as concentrações de As^{3+} obtidas nas leituras no 10º e 30º dia em relação a concentração de As^{3+} obtida no dia/3º.	66
Tabela 4.1: Dados termodinâmicos de espécies aquosas e sólidas a 25°C e 1 bar de pressão total	75
Tabela 4.2: Principais minerais presentes nas rochas sulfetadas	80
Tabela 4.3: Composição química das águas das minas	83
Tabela 4.4: Modelagens inversas das Minas de Chico Rei e Mina de Passagem. Valores positivos indicam dissolução dos minerais, valores negativos indicam precipitação dos minerais (mol/L).	85
Tabela 4.5: Condições iniciais e os resultados obtidos na modelagem direta da interação água-rocha.	87



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/DEPTO**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA METALOGÊNESE**

**ARSÊNIO EM AMBIENTE SUPERFICIAL: PROCESSOS GEOQUÍMICOS NATURAIS E
ANTROPOGÊNICOS EM UMA ÁREA DE MINERAÇÃO AURÍFERA**

RESUMO

TESE DE DOUTORADO

Ricardo Perobelli Borba

O Quadrilátero Ferrífero, situado no Estado de Minas Gerais, respondeu pela produção de 1.300 t de Au nos últimos 3 séculos. Considerando as razões As/Au nos minérios, estima-se que pelo menos 390.000 t As devem ter sido liberadas para o ambiente, em grande parte com o lançamento de rejeitos arseníferos nas drenagens, em razão da atividade de mineração.

A presente pesquisa de doutorado abrangeu (i) o estudo da distribuição do As em águas e sedimentos nas bacias fluviais sob a influência dos distritos auríferos mais importantes do Quadrilátero Ferrífero; a realização de testes de biodisponibilidade de As em sedimentos; (ii) o desenvolvimento de um método de especiação de As em águas; (iii) a descrição de processos e produtos relacionados com o intemperismo da arsenopirita em mineralizações auríferas; e (iv) a modelagem hidrogeoquímica de águas subterrâneas de minas.

Os distritos auríferos situados nas bacias hidrográficas dos rios das Velhas, Carmo e Conceição apresentam concentrações de As nos sedimentos de até 4.000 mg/kg As. Os testes de avaliação de biodisponibilidade de As nos sedimentos revelaram valores inferiores a 4% dos teores totais. Concentrações de até 350 µg/L As foram obtidas em água superficial, enquanto que as águas subterrâneas de minas de Ouro Preto e Mariana apresentaram concentrações de As_{Total} de até 2.800 µg/L. O desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação das espécies inorgânicas de As (As^{3+} e As^{5+}), utilizando-se o método de geração de hidretos acoplada à espectrofotometria de absorção atômica, permitiu a obtenção da distribuição das espécies inorgânicas de As em águas superficial e subterrânea, com razões $[As^{3+}]/[As^{5+}]$ entre 1.10^{-1} a 4.10^{-2} . A distribuição original das espécies inorgânicas de As nas amostras de água se manteve inalterada até 10 dias após a coleta, independente do modo de preservação da amostra, porém, após 30 dias, a conservação das amostras com HCl ou HNO_3 permitiu a recuperação acima de 80% da concentração de As^{3+} original.

Os processos geoquímicos que regem o intemperismo dos depósitos auríferos foram estudados por meio de análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análises químicas de águas subterrâneas coletadas em minas e utilização de modelos geoquímicos. A oxidação natural da arsenopirita em veios de quartzo-arsenopirita (sem carbonatos) promove a formação de scorodita enquanto que em veios de quartzo-carbonatos-arsenopirita a oxidação da arsenopirita leva à formação de arsenatos de ferro com Ca, com cristalinidade baixa, e, em menor quantidade, à formação de scorodita, kolfanite, yukonite e farmacossiderita. A liberação do As para as águas superficiais e subterrâneas ocorre por etapas: (i) durante a oxidação da arsenopirita parte do As é solubilizado e outra parte participa da formação de arsenato de ferro ou scorodita, (ii) durante a dissolução total ou incongruente dos minerais secundários de As ocorre a retenção de parte do arsênio adsorvido em óxido de ferro e outra parte é solubilizada. A presença de carbonatos nas mineralizações sulfetadas neutraliza a drenagem ácida, formada a partir da oxidação dos sulfetos. Entretanto, no caso do As, o pH neutro a alcalino induz a liberação do As em solução através da dissolução do arsenatos de ferro e da scorodita.

Os estudos geoquímicos realizados sugerem que as preocupações com a saúde da população devem estar presentes. Recomenda-se o monitoramento periódico das águas superficiais, especialmente nas áreas próximas das minas de ouro ou pilhas de rejeitos arseníferos, com adoção de medidas que previnam o consumo de águas contaminadas por As. Com respeito às águas subterrâneas, de nascentes ou de poços, as maiores possibilidades de ocorrência de As estão associadas aos aquíferos hospedados nas rochas com mineralização aurífera sulfetada ou em locais atingidos por soluções contaminadas por As, oriundas da percolação por pilhas de rejeito ou de água de poros de sedimentos contaminados.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/DEPTO**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA METALOGÊNESE**

**SURFACE GEOCHEMISTRY OF ARSENIC: GEOCHEMICAL AND ANTROPOGENIC
PROCESSES IN A GOLD MINING AREA**

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

Ricardo Perobelli Borba

The Quadrilátero Ferrífero, located in the state of Minas Gerais, is the most famous Brazilian gold district, and has produced 1.3 million tonnes of gold during the last three centuries. Given the As/Au ratios of the ores, it is estimated that at least 390000 tonnes of As were liberated in the environment, mainly due to the dumping of wastes in the drainages.

This Ph.D. thesis focussed on: (i) the distribution of As in water and sediments from fluvial basins under influence of the major mining districts of the Quadrilátero Ferrífero, and test the biological availability of As in sediments; (ii) the development of a method of As speciation in water; (iii) the description of processes and products related to the supergene alteration of arsenopyrite from gold ores; and (iv) the hydrogeochemical modeling of groundwater in mines.

The results indicated that the gold districts sited in the basins of the das Velhas, Carmo and Conceição rivers, contain high concentrations of As in the sediments, with values up to 4.000 mg/kg As. Tests of bioavailability of As in sediments indicate concentrations below 4% of the total grades, thus representing a potential risk in certain areas.

Concentrations of up to 350 µg/L As were obtained in samples of filtered surface water, whereas ground water collected in gold mines in the Ouro Preto and Mariana region, indicate values as high as 2.800 µg/L of total arsenic. The development of a method able to determine the different species of inorganic As (As^{3+} e As^{5+}), via the combination of hydride generator and atomic absorption spectrometry, allowed the identification of different inorganic species of As in surface and groundwater, with $[\text{As}^{3+}]/[\text{As}^{5+}]$ ratios ranging from 1.10^{-1} to 4.10^{-2} . The original distribution of the inorganic arsenic species in water samples remained unaltered until 10 days after collected, regardless the method of sample preservation. Although, after 30 days, the conservation of samples containing HCl or HNO_3 allowed recoveries above 80% of the original As^{3+} concentration.

The geochemical processes that guide the supergene alteration of gold deposits were studied in detail via X-ray diffraction, scanning electron microscopy, chemical analyses of groundwater from mines, and via hydrogeochemical modelling. It was noted that the natural oxidation of arsenopyrite from quartz veins (without carbonate minerals) originated scorodite, while the oxidation of quartz-carbonate-arsenopyrite veins generated low-crystallinity Fe-Ca-arsenates, and minor scorodite, kolfanite, yukonite and farmacossiderite. The liberation of As into surface and ground water occurs according to the following stages: (i) during the oxidation of arsenopyrite part of the As is soluble and part is incorporated in Fe-arsenate or scorodite; (ii) during the total or incongruent dissolution of secondary As-minerals part of the As is soluble, and part is adsorbed and retained in Fe-oxides. The presence of carbonate minerals in sulfide ores neutralizes acidic waters derived from the oxidation of sulfide minerals. Although, neutral to alkaline pH induces the liberation of As via dissolution of Fe-arsenates and scorodite.

Collectively the geochemical studies performed in the Quadrilátero Ferrífero indicate that concerns regarding the population health must be present. It is recommended a periodical monitoring of surface waters, particularly in areas adjacent to gold mines or waste dumps, and the adoption of methods that prevent waters contaminated by As to be consumed. The highest possibility of contamination of wells, springs and groundwater, relate to groundwater hosted by rocks that bear sulfide-rich gold mineralizations or to sites impacted by solutions contaminated by As, derived from waste piles or water from contaminated sediments.

Capítulo 1 – Introdução

Água com arsênico envenena 18 milhões do "El País"

Pelo menos 18 milhões de pessoas estão bebendo água contaminada que provoca câncer em Bangladesh e Bengala Ocidental (Estado a nordeste da Índia). A água é retirada de lençóis freáticos que contêm grande quantidade de arsênico. Para a retirada da água, o governo, a Unicef e outros órgãos internacionais construíram, há 25 anos, 4 milhões de poços subterrâneos em todo o país. A campanha, iniciada na década de 70, tinha como objetivo evitar o consumo de águas paradas, retiradas de lagoas e tanques.

Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde), mais de 0,01 miligrama de arsênico por litro de água é prejudicial à saúde. A legislação bengalesa permite uma quantidade de arsênico cinco vezes maior do que o nível do órgão ligado à ONU, mas seus cidadãos estão bebendo até 2 miligramas por litro. Ou seja, 200 vezes mais o recomendado pela OMS. Em Sevilha (Espanha), por exemplo, o nível mais alto de arsênico encontrado por litro de água foi de 0,2 miligramas. Segundo o jornal "Herald Tribune", a população de 43 dos 64 distritos de Bangladesh está bebendo água contaminada. Alguns deles fazem isso há 25 anos.

Com os poços, o governo conseguiu conter os casos de cólera e diarreia, duas das principais causas de mortalidade em Bangladesh. A contaminação em ambas as doenças pode ocorrer pelo consumo de águas paradas. Mas a maioria das bombas manuais implantadas nos poços tem entre 10 e 20 anos, período que o arsênico leva para fazer efeito e se manifestar, quase sempre, em forma de câncer. Os efeitos do lento envenenamento já podem ser notados. Peles de bengaleses apodrecendo, tumores epidérmicos que cobrem mãos e pés.

As autoridades não sabem ao certo quantas vidas estão em perigo. Babar Kabir, sanitarista que trabalha para o Banco Mundial na solução da crise, assegurou ao "Herald Tribune" que o número mais moderado é de 18 milhões de envenenados, dos quais centenas de milhares correm perigo de vida. Água contaminada também foi encontrada no Estado indiano de Bengala Ocidental.

Não existe tratamento para a doença. O que pode ser feito é impedir que os bengaleses continuem bebendo a água contaminada. Em agosto, o Banco Mundial anunciou ajuda de US\$ 32,4 milhões às autoridades para viabilizar um programa para acabar com o arsênico nos

poços. O governo de Dacca (capital do Bangladesh) usará parte do dinheiro para analisar as águas dos poços do país.

Lenta agonia

Pinjira Begum, 25, descobriu há alguns meses que a doença que ela tinha não era algo raro no país. Outros cidadãos eram consumidos por febres altas, mãos e pés deformados, enfermidade que os matará lentamente. Begum, mãe de três filhos, ficou sabendo da desgraça por meio dos médicos, diz o "Herald Tribune". Belal Hossain, 17, sofre danos neurológicos por causa do arsênico. Sua mãe morreu no último dia 25 de setembro e agora ele se pergunta quando será sua vez.

Salim Uddin Mondal, por outro lado, não faz a mesma pergunta de Hossain. Ele vive em Bilkeda, um dos distritos mais atingidos pelo envenenamento. Seu poço está contaminado e ele sabe disso. Mas tanto ele, como a mulher e sete filhos, continuam bebendo a água. Mesmo que o arsênico já tenha desfigurado suas mãos, Hossain não está disposto a abrir mão de um dos poucos símbolos de sua prosperidade: o poço.

Sexta-feira, 13 de novembro de 1998

Copyright 1998 – Folha de São Paulo

1.1 O As e a saúde humana

Os principais modos de intoxicação por arsênio ocorrem via consumo de águas poluídas, de vinho contaminado por pesticidas, por inalação de gás arsina em fundições de metais não ferrosos e por ingestão de solos contaminados (USEPA, 2000). A intoxicação por arsênio pode resultar em efeitos tóxicos, agudos ou crônicos, relativos a exposições curtas ou longas respectivamente, ocasionando diferentes patologias.

Os efeitos carcinogênicos da intoxicação por As estão associados à exposição crônica por vários anos. Os tipos de câncer associados à exposição crônica são o câncer de pele, pulmão (inalação), prostrata, bexiga, rim e fígado (NRC, 1999).

A intoxicação aguda e crônica por As provoca diversas outras patologias não cancerígenas à saúde humana: cutâneas (hiperpigmentação, hiperqueratose); gastrointestinais (diarreia, hemorragias gastrointestinais); cardiovasculares (arritmias cardíacas, hipotensão e falha congestiva no coração, problemas no sistema circulatório vascular levando a gangrena);

hematológicos (anemia), pulmonares (fibrose); neurológicos (dores de cabeça, confusão mental, coma); endocrinológicos (problemas no metabolismo de carboidratos e respiração celular); reprodutivos e de desenvolvimento como abortos espontâneos e fetos com baixo peso (USEPA,2000; WHO,2001a).

Em 1984 a Organização Mundial de Saúde (WHO) sugeriu que as águas potáveis deveriam ter no máximo 0,05 mg/L de As . Com base em novas evidências toxicológicas, a WHO rebaixou em 1993 a concentração máxima de As em água para 0,01 mg/L (WHO, 2001b). Atualmente, no Brasil, o limite máximo permitido é de 0,05 mg/L. Os níveis de As permitidos na água potável em vários países são apresentados na Tabela 1.1. Alguns países como os Estados Unidos e o México pretendem baixar seus limites de As em água potável para 0,01 mg/L; os impecilhos para que níveis mais baixos sejam adotados em outros países são os elevados custos do tratamento da água para a remoção do As (WHO, 2001a;USEPA,2000).

Tabela 1.1: Limites máximos de As em água potável

[As] na água potável	Países
< 0,01 mg/L	Austrália (0,007 mg/L, 1996)
0,01 mg/L	União Européia (1998), Japão (1993), Jordânia (1991), Laos (1999), Mongólia (1998), Namíbia, Síria(1994)
0,01 mg/l <X< 0,05 mg/l	Canadá (1999) 0,025 mg/l
0,05 mg/l	Brasil, Bahrain, Bangladesh, Bolívia (1997), China, Egito (1995), Índia, Indonésia (1990), Oman, Filipinas (1978), Arábia Saudita, Sri Lanka (1983), Vietnã (1989), Zimbabwe

Fonte: WHO (2001a)

1.2 Aspectos da Geoquímica do As

O arsênio ocorre naturalmente em compostos inorgânicos e orgânicos em diversos estados de oxidação: -3, 0, +3, +5 (Ferguson & Anderson, 1974). Os minerais mais comuns de As são os sulfetos, sulfoarsenitos e arsenitos, por exemplo, arsenopirita (FeAsS), o mais comum dos minerais de As (Smedley & Kinniburgh, 2002), realgar (AsS), tenantita [(Cu,Fe)₁₂As₄S₁₃], enargita (Cu₃AsS₄), loellingita (FeAs₂). Também é comum a ocorrência de As como impureza na pirita (FeS₂).

A oxidação da arsenopirita pode ocorrer através de processos inorgânicos e orgânicos, liberando o As para a formação de novos minerais ou para sua solubilização em águas superficiais e subterrâneas. A investigação laboratorial dos produtos de oxidação da arsenopirita por processos inorgânicos em meios ácido e alcalino, realizada por Richardson & Vaughan

(1989), identificou a formação de uma camada oxidada na superfície dos cristais de arsenopirita constituída por óxidos/hidróxidos de ferro, arsenatos e arsenitos. Os autores ainda sugerem a formação de arsenatos e arsenitos de Fe^{3+} .

Nesbitt *et al.* (1995), ao avaliar em laboratório a oxidação da arsenopirita exposta ao ar seco, ar úmido e água por 8 horas, constatou que a oxidação do As^{1-} no ar é mais rápida que a oxidação do Fe^{2+} , e a oxidação do S_2^{2-} é a mais lenta de todas. Na água As^{1-} e o Fe^{2+} são oxidados muito mais rapidamente que o S_2^{2-} . Na oxidação da arsenopirita pelo ar ocorre a difusão do As do interior do cristal até sua superfície onde ele reage com o O_2 para formar $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{AsO}(\text{OH})_3$ ou talvez $\text{FeAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Na oxidação em meio aquoso a superfície da arsenopirita que reagiu com o meio possui As^{3+} e As^{5+} entre 35-40% e o Fe^{3+} é dominante em relação ao Fe^{2+} . Os estudos indicaram também que o As não é acumulado na superfície da arsenopirita oxidada em meio aquoso como no caso da superfície da arsenopirita oxidada pelo ar. O As que se difunde a partir da arsenopirita e alcança a superfície é oxidado formando arsenato e arsenito, que são rapidamente lixiviados da superfície do cristal pela solução diluidora.

Em outro experimento, Nesbitt & Muir (1998) identificaram em superfícies de cristais de arsenopirita, exposta a 25 anos de oxidação pelo ar, delgadas camadas de oxidação. Nestas camadas foram identificados hidróxidos de Fe^{3+} , arsenato de Fe^{3+} , arsenitos de Fe^{3+} , goethita, arsenatos e arsenitos, sendo que preferencialmente há o acúmulo de As na camada oxidada. Esta camada contendo As^0 , As^{3+} e As^{5+} , aliada à pronta difusão de As^0 do interior do cristal, funciona como um retardador do avanço da oxidação da arsenopirita, pois o oxigênio que penetrar oxidará o As reduzido presente na camada, preservando assim o cristal. Entretanto esta camada em contato com soluções aquosas perde a capacidade de reter a oxidação em função da solubilização do arsenato e arsenito nas soluções.

McGuire *et al.* (2001) realizaram experimentos de oxidação de arsenopirita com Fe^{3+} e observaram uma distribuição extremamente heterogênea de enxofre nativo sobre a camada oxidada na superfície dos cristais oxidados de arsenopirita, ao invés da formação de uma camada contínua.

A participação de bactérias na oxidação dos sulfetos ocorre naturalmente em rochas mineralizadas (em superfície e subsuperfície), em minas e em pilhas de rejeitos (Nordstrom & Southam, 1997; Boone *et al.*, 1995). Nas condições ambientais, a lenta oxidação inorgânica dos sulfetos é acelerada com a participação de bactérias (Nordstrom & Alpers, 1999). Em

experimentos, McGuire *et al.* (2001) determinaram que a participação de bactérias acelera em 2,5 vezes a oxidação da arsenopirita. Dentre inúmeras espécies de bactérias que participam da oxidação de sulfetos (Nordstrom & Southam, 1997), as bactérias da espécie *Thiobacillus ferrooxidans* estão entre as encontradas com maior frequência.

A bactéria *Thiobacillus ferrooxidans* pode promover a oxidação da arsenopirita usando tanto o O_2 como o Fe^{3+} . No estágio inicial da oxidação da arsenopirita as bactérias aderem-se à superfície da arsenopirita e promovem sua oxidação diretamente através do O_2 . Com o progresso da oxidação inicia-se o crescimento de bactérias livres no meio aquoso; estas bactérias em suspensão participam indiretamente da oxidação da arsenopirita: o Fe^{2+} em solução, proveniente da oxidação da arsenopirita, é oxidado pelas bactérias para Fe^{3+} o qual, por sua vez, oxidará a arsenopirita. A oxidação da arsenopirita por O_2 é mais lenta que a promovida pelo Fe^{3+} (Fernandez *et al.*, 1995).

O *Thiobacillus ferrooxidans* vive em ambiente ácido, com pH entre 1 e 4, e com temperaturas inferiores a 40°C (Gould *et al.*, 1994). Entretanto, tem sido descritas ocorrências de pequenas populações desta bactéria em rejeitos com pH alcalino, em torno de 8; nestas condições as bactérias estão aderidas aos sulfetos e promovem necessariamente o desenvolvimento de ambientes ácidos em nanoescala, fundamentais para sua sobrevivência (Nordstrom & Southam, 1997).

Segundo Bowell *et al.* (1994), nos solos, sob condições superficiais, i.e., oxidantes e úmidas, o As liberado pela oxidação dos sulfetos pode levar à formação de minerais de arsênio como escorodita ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), bukovskyite ($Fe_2AsO_4SO_4OH \cdot 7H_2O$) e kankita ($FeAsO_4 \cdot 3,5H_2O$). Outra possibilidade é a liberação do arsênio e seu transporte em solução. Nesta situação os compostos de arsênio podem ser adsorvidos por oxi-hidróxidos de Fe e Al, caulinita, illita e esmectita, presentes nos solos (Dzombak & Morel, 1990; Manning & Goldberg, 1996 e 1997). A fração não adsorvida de As pode ser transportada para a drenagem superficial ou para as águas subterrâneas. Nas drenagens os compostos de arsênio dissolvido podem ser adsorvidos pelos sedimentos, oxi-hidróxidos de Fe e Al e pelos argilominerais (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Em águas naturais, o arsênio está presente na forma de compostos inorgânicos e orgânicos. Os compostos inorgânicos solúveis encontrados nas águas, onde o arsênio possui as valências 3+ e 5+, são os ácidos arsenioso (H_3AsO_3) e arsênico (H_3AsO_4) e suas espécies

deprotonadas, i.e., H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} (ion arsenato), Thornton & Farago (1997). A espécie inorgânica de As presente na água depende das condições de pH e Eh do meio. Sob condições semelhantes às das águas subterrâneas e superficiais, com $\text{Eh} > 100 \text{ mV}$ e pH entre 5-8, podem estar presentes o As^{3+} , na forma de H_3AsO_3 , passando para o As^{5+} , a medida que o meio se torne mais oxidante, como H_2AsO_4^- ou HAsO_4^{2-} (Vink, 1996). Na presença de microrganismos pode ocorrer a biometilação dos oxianions de arsênio levando à formação dos compostos organometálicos como ácido metilarsênico ($\text{H}_2\text{AsO}_3\text{CH}_3$) e dimetilarsênico $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}]$, Cullen & Reimer (1989).

A toxicidade das diversas espécies de arsênio decresce na seguinte ordem: compostos de As^{3+} inorgânico > compostos de As^{5+} inorgânico > compostos de As^{3+} orgânico > compostos de As^{5+} orgânico (USEPA, 2000). Em termos de intensidade, o As^{3+} inorgânico é 60 vezes mais tóxico que o As^{5+} inorgânico (Mabuchi *et al.*, 1979), e as espécies inorgânicas de As são 100 vezes mais tóxicas que as espécies orgânicas de As (Thompson, 1993).

As fontes de contaminação de As na água potável, água de irrigação, nos solos e na cadeia de alimentação podem ser naturais ou antropogênicas. As fontes naturais de As abrangem: minerais e rochas que contém As e os solos e sedimentos formados a partir destas rochas; a atividade geotermal e vulcânica. Dentre as rochas que contém As destacam-se aquelas que possuem mineralizações sulfetadas. As fontes de As antropogênicas incluem atividades relacionadas à preservação de madeiras, à utilização agrícola (pesticidas, herbicidas, inseticidas, desfoliantes, esterização de solos), aos rejeitos provenientes da mineração e das atividades de refino dos metais não ferrosos (sólidos e gasosos) e da queima de carvão rico em As (Thornton & Farago, 1997; USEPA, 2000). Alguns locais com problemas com As no mundo, com suas respectivas fontes de contaminação, estão listados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Locais no mundo com água contaminada por As e suas fontes de contaminação.

Formações geológicas naturalmente ricas em As	Origem do As
Sudoeste da Tailândia ⁽¹⁾	folhelhos negros, pirita
Bengala do Oeste (Índia) ⁽¹⁾	pirita
México, Chile ⁽¹⁾	rochas vulcânicas
Argentina (SE) ⁽²⁾	loess com material piroclástico
Argentina (NW) ⁽²⁾	depósitos vulcânicos terciários/quaternários – geotermal
EUA – Nevada ⁽²⁾	hidrotermal, pirita
Mineração/resíduos de fundições ⁽¹⁾	
Reino Unido ⁽¹⁾	asp em minério Sn-Cu-As
Reino Unido ⁽¹⁾	óxido de As – fundição
Tailândia ⁽¹⁾	asp em minério de Sn-W-As
Ghana ⁽¹⁾	asp em depósitos de Au
Chile ⁽¹⁾	fundição de minérios de cobre
China ⁽¹⁾	asp
EUA – Washington ⁽¹⁾	fundição de resíduos
Anaconda ⁽¹⁾	emissões de fundições
Califórnia ⁽¹⁾	rejeitos de minas
Ontário (Canadá) ⁽²⁾	rejeitos de minério de Au (Au, hem, mag, gn)
EUA – Dakota do Sul ⁽²⁾	As água intersticial de sedimentos de lago proveniente de mineração aurífera em Black Hills
China, Índia, Eslováquia ⁽¹⁾	Queima de carvão

Fontes: Thornton & Farago, 1997⁽¹⁾; Smedley & Kinniburgh (2002)⁽²⁾.

(asp-arsenopirita, hem-hematita, mag-magnetita, gn-galena)

1.3 Alguns casos de contaminação de águas subterrâneas por As

Os maiores casos de contaminação de águas subterrâneas, ocorridos em West Bengal (Índia), Bangladesh e Argentina, possuem origem geogênica e aconteceram em aquíferos rasos constituídos por sedimentos Holocênicos de origem fluvial e vulcânica (Smedley & Kinniburgh, 2002; Smedley *et al.*, 2002).

Em Bangladesh e West Bengal (Índia) ocorre o maior caso de contaminação de água subterrânea por As do mundo e de população afetada, cerca de 42 milhões de pessoas. Segundo Smedley & Kinniburgh (2002), a contaminação é de origem geogênica e não pontual, sendo encontradas concentrações de As de até 3200 µg/L em algumas amostras de água. O aquífero está hospedado em sedimentos deltaicos holocênicos ricos em matéria orgânica, cuja degradação produz condições redutoras no aquífero. O As está presente nos sedimentos do aquífero em piritas e adsorvido/co-precipitado em camadas de óxidos de ferro que recobrem os grãos sedimentares, numa concentração total nos sedimentos em torno de 10 mg/kg e de 517 mg/kg nas camadas de óxido de ferro. O ambiente redutor, a pequena quantidade de SO₄²⁻ presente na água

e as elevadas concentrações de As^{3+} sugerem que o As seria proveniente da dissolução dos óxidos de ferro (Nickson *et al.*, 2000), porém o aspecto mais importante para explicar as elevadas concentrações de As encontradas seria o fluxo extremamente lento da água, devido a baixíssimos gradientes hidráulicos, que impede a renovação da água armazenada no aquífero e a diluição das concentrações de As (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Na Argentina, a província de La Pampa possui uma das maiores regiões do mundo, algo em torno de 1 milhão de km^2 , com elevadas concentrações de As na água subterrânea. As concentrações de As oscilam entre 4-5300 $\mu\text{g/L}$, com uma concentração média de 145 $\mu\text{g/L}$ de As. O aquífero está armazenado em depósitos Quaternários de loess (principalmente silte) intercalado com cinzas vulcânicas riolíticas ou dacíticas. Os teores de As nos sedimentos variam de 3 a 18 mg/kg . Parte do As encontrado nestes sedimentos estaria ligado a óxidos amorfos de Fe, Mn, e Al, em concentrações entre 0.5 e 9.6 mg/kg , o que representaria entre 10-50% do As total dos sedimentos. As águas do aquífero apresentam características oxidantes, e pH neutro a alcalino (até 8.7), o que provocaria a desorção do As ligado aos óxidos amorfos. A variação espacial nas concentrações de As é errática, não havendo uma tendência de distribuição regional definida. As altas concentrações de As são atribuídas a um lento fluxo da água subterrânea e estão localizadas próximas a depressões que funcionam como zonas de descarga de água subterrânea (Smedley *et al.*, 2002).

Uma grande contaminação por As relacionada à mineração ocorreu na Tailândia (Williams *et al.* 1996; Williams, 1997), onde a água contaminada, com teores de As de até 5000 $\mu\text{g/L}$, provém de aquíferos rasos, com até 10m de profundidade, situados em aluviões constituídos por sedimentos Quaternários. A água subterrânea possui pH variando de 6 a 8, e $\text{Eh} > 300$ mV. Cassiterita é extraída tanto de minério primário como de aluviões (placer); o As ocorre no minério como arsenopirita. Foram identificados dois tipos de fontes de contaminação: (i) pontual, relacionada às pilhas de rejeito das minas que lavravam o minério primário, e (ii) outra não pontual relacionada com arsenopirita presente nos aluviões mineralizados, sendo a responsável pela contaminação do aquífero. O As nos aluviões esta contido principalmente (>80%) em arsenopirita, o restante está nas bordas alteradas da arsenopirita constituídas por escorodita, arsenolita. Os locais com maiores concentrações de As na água contém arsenopirita cobertas por arsenolita. O As provém tanto da dissolução dos minerais secundários de As como da oxidação da arsenopirita. Acredita-se que a exploração dos depósitos aluvionares promoveu

uma aceleração na dissolução/oxidação dos minerais que contém As, fazendo com que o As fosse liberado mais facilmente, via exposição dos sedimentos ao oxigênio durante a lavra.

Uma situação distinta de contaminação natural da água subterrânea por As ocorre em Winsconsin, nos EUA, num aquífero confinado hospedado em arenitos (Schreiber *et al.*, 2000). Nestas rochas existe um delgado horizonte que contém pirita e marcassita como cimento secundário, onde o As ocorre como impureza nos sulfetos. O As é liberado dos sulfetos via oxidação dos mesmos. O processo de oxidação é acelerado pela intensa exploração do aquífero e variações climáticas, com conseqüente variação do nível do lençol freático e exposição do horizonte sulfetado a condições oxidantes. A contaminação dos poços subterrâneos é localizada e ocorre nos locais onde o horizonte sulfetado é interceptado pelo nível estático do aquífero afetado pelo bombeamento. Foram encontradas concentrações de até 12000 µg/L de As.

Muitos outros casos de contaminação ambiental por As de menor alcance e pontuais têm sido relatados na literatura, a maioria delas relacionadas com atividades mineradoras (Carrillo-Chavez *et al.*, 2000; Leblanc *et al.*, 1996; Craw *et al.*, 1999; Donahue *et al.*, 2000; Pichler *et al.*, 2001; Tempel *et al.*, 2000; Julliot *et al.*, 1999; Roussel *et al.*, 1999; Roussel *et al.*, 2000; Wong *et al.*, 1999). Nestes trabalhos foram enfocados principalmente a contaminação de água superficial e subterrânea, e os processos principais de (i) liberação de As pela oxidação/dissolução dos minerais de As presentes nas pilhas de rejeito (arsenopirita, escorodita, arsenolita) e desorção a partir de óxidos de ferro, e a (ii) retenção de As através da precipitação de minerais secundários de As (escorodita e outros) e pela adsorção do As em óxidos de ferro ou argilominerais.

1.4 A contaminação por As no Brasil

No Brasil as fontes naturais de contaminação por As identificadas até o momento estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados como Morro Velho, Cuiabá, Raposos, São Bento, Passagem, situados no Quadrilátero Ferrífero, MG. Outros depósitos auríferos que merecem menção são os de Morro do Ouro (Paracatu, MG), Fazenda Brasileiro (Teofilândia-BA), e Mina-III (Crixás, GO). No Vale do Ribeira (SP), Figueiredo *et al.* (2000) encontraram no rio Ribeira de Iguapé concentrações anômalas de As nos sedimentos relacionados com os depósitos auríferos do Piririca. As fontes antropogênicas de As já identificadas no Brasil são pontuais e estão relacionadas com atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos acima mencionados, como os situados no Quadrilátero Ferrífero, e também a

uma planta metalúrgica dedicada ao refino de zinco no estado do Rio de Janeiro, onde foram encontrados elevados valores de As em sedimentos da baía de Sepetiba (Magalhães *et al.*, 2001).

A província aurífera do Quadrilátero Ferrífero, situada no sudeste do estado de Minas Gerais, é a maior província aurífera do Brasil, e uma das maiores do mundo. A produção de ouro, que se iniciou há 300 anos, tornou o Quadrilátero Ferrífero internacionalmente conhecido como região pioneira na produção de ouro no século XVIII e, posteriormente, como produtor de minérios de ferro, manganês e pedras preciosas. Em 1680 a bandeira paulista chefiada por Manuel Borba Gato descobre ouro numa região situada entre Sabará e Caeté. As descobertas se seguem: em 1698 foram descobertos os aluviões auríferos de Ouro Preto, pela bandeira de Antônio Dias, e em 1700 o ouro foi encontrado em rios de Nova Lima e Passagem de Mariana por mineradores já estabelecidos na região (Fausto, 1994; Eschwege, 1833; Morro Velho, 1996). Com o esgotamento dos aluviões houve a busca das fontes do ouro aluvionar iniciando-se a lavra de minério oxidado. As evidências históricas indicam que o início das atividades das minas foram: Morro Velho em 1725, Passagem em 1729, Cuiabá em 1740, e São Bento em 1833. A produção aurífera alcançou seu auge entre 1733-1748. A partir de então houve o declínio da produção, atribuído ao esgotamento dos aluviões e do minério oxidado, restando então aos mineradores lavrarem o minério primário (Eschwege, 1833).

Até o presente momento foram produzidas no Quadrilátero Ferrífero aproximadamente 1300 toneladas de ouro primário, sendo que a maior parte foi proveniente da Mina de Morro Velho, cerca de 600 toneladas. Atualmente estão em operação as minas de Cuiabá, Raposos, São Bento e Caeté (Ribeiro-Rodrigues, 1998; Morro Velho, 1996).

Antes da existência de qualquer legislação reguladora os rejeitos das minerações eram despejados diretamente nos cursos d'água, como no caso da mina Passagem de Mariana, onde os rejeitos eram lançados diretamente no rio do Carmo (Eschwege, 1833; Suszczyński, 1978) até sua paralisação em 1984, motivo pelo qual este rio possui seu leito revirado pelos garimpeiros até os dias de hoje. Em Nova Lima, até 1930, os rejeitos eram despejados diretamente nas drenagens. A partir desta data, até 1940, os rejeitos foram acumulados em depósitos construídos em vales às margens do ribeirão do Cardoso, um afluente do rio das Velhas. Na década de 40 os rejeitos produzidos em Nova Lima eram bombeados até a barragem de rejeitos localizada em Raposos, a primeira que se tem notícia no Brasil. Porém, com o assoreamento da barragem, a partir de 1950 os rejeitos passaram a ser lançados diretamente no ribeirão do Cardoso, até 1983, quando entram

em operação as barragens da planta de tratamento de minério do Queiroz (Planta do Queiroz) em Nova Lima. Desde então os efluentes da Planta do Queiroz estão dentro dos padrões exigidos pela legislação em vigor. A grande quantidade de As presente nos rejeitos dos minérios motivou a abertura de duas fábricas de As, uma em Nova Lima que fabricava As_2O_3 para a produção de pesticidas e funcionou até 1976, e outra em Passagem de Mariana, que teria funcionado até a década de 30 (Armando Castro - comunicação oral).

O arsênio ocorre nos minérios auríferos do Quadrilátero Ferrífero na forma do mineral arsenopirita ($FeAsS$) ou como impureza em um dos principais sulfetos dos minérios, a pirita (FeS_2). A razão As/Au nestes minérios varia de 300 a 3000 (Vial, 1988; Abreu et al, 1988). Uma vez que os rejeitos produzidos no passado eram descartados diretamente nos rios até 1980, e levando-se em consideração o menor valor da razão As/Au e a quantidade de ouro produzida, a quantidade de As lançada diretamente nas drenagens foi superior a 390000 t em toda a região durante os 300 anos de mineração (Borba *et al.* 2000).

A contaminação dos sedimentos por As no Quadrilátero Ferrífero foi anteriormente constatada por Oliveira *et al.* (1979), num estudo de prospecção geoquímica, e por Eleutério (1997), Rawlins *et al.* (1997) e Borba *et al.* (2000), sendo que os dois últimos constataram a presença de As em águas superficiais e subterrâneas. A contaminação humana foi pesquisada por Matschullat *et al.* (2000), que através de um estudo da presença de As em urina de crianças de 7 a 12 anos, constataram concentrações de As entre 2 e 106 $\mu g/L$, sendo que 22% das crianças apresentaram concentrações superiores a 40 $\mu g/L$ para as quais efeitos adversos não podem ser excluídos.

As pesquisas mundiais sobre o As tem se concentrado nos processos geoquímicos naturais que acontecem em aquíferos aluvionares, pois estes estão relacionados com as graves situações de contaminação humana observadas em West Bengal (Índia), Bangladesh e Tailândia. Em outra frente, tem sido pesquisados os processos geoquímicos do As relacionados com resíduos industriais e pilhas de rejeito recentes, principalmente em países de clima temperado.

No Quadrilátero Ferrífero, apesar de ser exemplo único no Brasil de contaminação secular de águas e sedimentos por As relacionado à mineração aurífera, as pesquisas realizadas sobre o tema até o momento resultaram na constatação da contaminação de águas e sedimentos por As. Apesar de sua importância na contaminação natural de aquíferos, os processos geoquímicos do

As em clima tropical, especialmente a oxidação da arsenopirita, tem sido pouco pesquisados no mundo.

1.6 Objetivos

O objetivo desta tese foi estudar o comportamento geoquímico do As em ambiente superficial no Quadrilátero Ferrífero, tendo sido abordados os seguintes tópicos:

- (i) a distribuição geoquímica do As em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios das Velhas, do Carmo e da Conceição, onde ocorrem importantes mineralizações auríferas ;
- (ii) o desenvolvimento de uma metodologia analítica para obtenção das espécies inorgânicas de As em amostras de água, e a avaliação da preservação das espécies inorgânicas de As nas amostras de água;
- (iii) o estudo comparativo da oxidação natural da arsenopirita em diferentes ambientes geoquímicos, em superfície e subsuperfície, e a interação água subterrânea-rocha nestes ambientes.

1.7 Metodologia

No desenvolvimento desta pesquisa foram coletadas amostras de: água superficial e subterrânea, sedimentos, rejeitos e rochas, frescas e intemperizadas, nas proximidades de importantes depósitos auríferos. Estes depósitos auríferos estão localizados em três bacias hidrográficas (Fig. 1.1), i.e., as bacias dos rios das Velhas, do Carmo e da Conceição, onde ficam o distrito aurífero de Nova Lima (minas da Morro Velho, Cuiabá, Raposos), as mineralizações auríferas de Ouro Preto-Mariana (minas do Chico Rei, Passagem e o depósito aurífero de Antônio Pereira), e a mina de São Bento, respectivamente.

As metodologias usadas nesta tese são apresentadas sucintamente neste capítulo, estando detalhadamente explicadas nos capítulos subsequentes.

Os íons das amostras de água foram determinados através de diferentes métodos: (i) os cátions por ICP OES, (ii) os ânions por cromatografia líquida de alta performance, (iii) o arsênio total por geração de hidretos associado a absorção atômica, (iv) as espécies inorgânicas de As por geração de hidretos associado a absorção atômica, e (v) a alcalinidade total por titulação. As composições químicas das amostras de sedimentos e rejeitos foram determinadas por

fluorescência de raios-x, e o seu conteúdo mineralógico avaliado por difratometria de raios-x (DRX). Foram realizados ainda testes de extração seletiva em algumas amostras de sedimentos. Nas amostras de rocha fresca e intemperizada foram realizados estudos com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e com a difratometria de raios-x.

Os processos geoquímicos da interação água-rocha foram modelados com o programa PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) utilizando-se as informações das composições químicas das amostras de água; dos minerais presentes nas amostras determinados pela DRX e das observações das amostras realizadas no MEV.

1.8 Estrutura da Tese

O capítulo 1 apresenta as linhas gerais desta tese, em termos de objetivos e metodologias. Os resultados obtidos são apresentados nos capítulos 2, 3 e 4. Estes capítulos são independentes entre si por constituírem manuscritos submetidos, ou que serão submetidos, para publicação em periódicos científicos, porém estes manuscritos possuem uma relação lógica no contexto dos objetivos propostos na tese. Uma vez que o tema é comum, algumas superposições entre os capítulos são inevitáveis mesmo se tratando o tema sob ângulos diferentes.

No capítulo 2 são apresentados os resultados de um levantamento geoquímico sobre a contaminação por As de águas superficial e de mina, e sedimentos em regiões próximas às principais minas de ouro do Quadrilátero Ferrífero: minas de Cuiabá, Raposos, Mina Velha, São Bento, Passagem. Neste trabalho foram avaliados a mineralogia dos sedimentos, a especiação inorgânica do As em algumas amostras de água superficial e subterrânea e houve a identificação de alguns mecanismos naturais de retenção do As proveniente da oxidação de sulfetos, via precipitação de arsenato e oxi-hidróxidos. Este capítulo, intitulado “Geochemical distribution of arsenic in the Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil”, está sendo submetido para publicação no Journal of Soils and Sediments.

O capítulo 3, “Método quantitativo de especiação do As inorgânico e modos de preservação de amostras”, trata do desenvolvimento de um método quantitativo para a determinação das espécies inorgânicas de As utilizando-se o método de geração de hidretos associado a absorção atômica. Além disto também foram avaliados os modos de conservação das amostras de água com ácidos (HCl e HNO₃), resfriamento a 4 °C e temperatura ambiente, visando a preservação espécies inorgânicas de As nas amostras de água coletadas em campo.

O capítulo 4 consiste no estudo comparativo dos processos de oxidação natural da arsenopirita em rochas ricas ou pobres em carbonatos, em ambiente superficial e subsuperficial. As reações químicas de substituição, dissolução e precipitação de minerais e sua influência na composição química das águas subterrâneas (interação água subterrânea-rocha) foram modeladas nestes ambientes com diferentes características geoquímicas.

No capítulo 5 são tecidas as considerações finais desta tese.

Em Anexos são apresentadas as publicações em periódicos científicos e anais de congressos relacionadas com esta tese de doutorado, as quais são listadas a seguir:

Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Rawllins, B.G.; Matchullat, J. 2000. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30 (3):554-557.

Matschullat, J.; Borba, R.P.; Deschamps, E.; Figueiredo, B.F.; Gabrio, T.; Schwenk, M. 2000. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, 15: 181-190.

Borba, R.P., Figueiredo, B. R., Rawlins, B.G. & Matschullat, J.. 2000. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle (Minas Gerais State), Brazil. In: IUGS, International Geological Congress, 31. Rio de Janeiro, abstracts, *CD-ROM*.

Figueiredo, B.R.; Borba, R.P.; Lafon, J.M. 2000. Identification of metal pollution sources using lead isotopes. In: IUGS, International Geological Congress, 31. Rio de Janeiro, abstracts, *CD-ROM*.

Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Rawlins, B.G.; Matchullat, J. 1999. A origem da contaminação por arsênio no Quadrilátero Ferrífero. In: SBGq/ V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e VII Congresso Brasileiro de Geoquímica. Porto Seguro, Bahia. *Anais*: 48-50.

Figueiredo, B.R.; Borba, R.P.; Matschullat, J.; Rawlins, B. 1999. Geologic environmental modelling of mesothermal gold deposits in the Iron Quadrangle gold province, Brazil. In: International Symposium Environmental Geochemistry in tropical countries, 3rd, Nova Friburgo, RJ, *abstracts*, CD-ROM

Figueiredo, B.R.; Castro, A.G.; Rawlins, B.G.; Borba, R.P.; Fontenelle, G. 1998. Monitoramento ambiental do arsênio no Distrito Mineral-Metalúrgico de Nova Lima, Minas Gerais, Brasil. In: SBG/ Congresso Brasileiro de Geologia, 40 – Belo Horizonte, *Anais*: 244.

1.9 Principais contribuições deste trabalho

O As no Quadrilátero Ferrífero

- 1 – Caracterização geoquímica e mineralógica de sedimentos em três áreas contaminadas por As no Quadrilátero Ferrífero, estudo sobre a liberação do As retido nos sedimentos.
- 2 – Mapa da distribuição do As em sedimentos no Quadrilátero Ferrífero.
- 3 – Hidrogeoquímica das águas superficiais e subterrâneas, determinação das espécies inorgânicas de As em algumas amostras de água superficial e subterrânea.

Sobre o As

- 1- Desenvolvimento de um método analítico de determinação de As_{Total} e das espécies de As inorgânico em água, simples e rápido, para aplicação em monitoramento ambiental.
- 2 – Determinação dos melhores métodos de preservação de As em amostras de água para a análise das espécies de As.
- 3 - Estudo comparativo sobre a oxidação natural da arsenopirita em rochas e saprólitos, com distintas características geoquímicas, em superfície e subsuperfície.
- 4 – Estudo da interação água subterrânea-rocha/saprólito nos diferentes meios geoquímicos e sua influência nas concentrações de As e na composição química das águas subterrâneas.

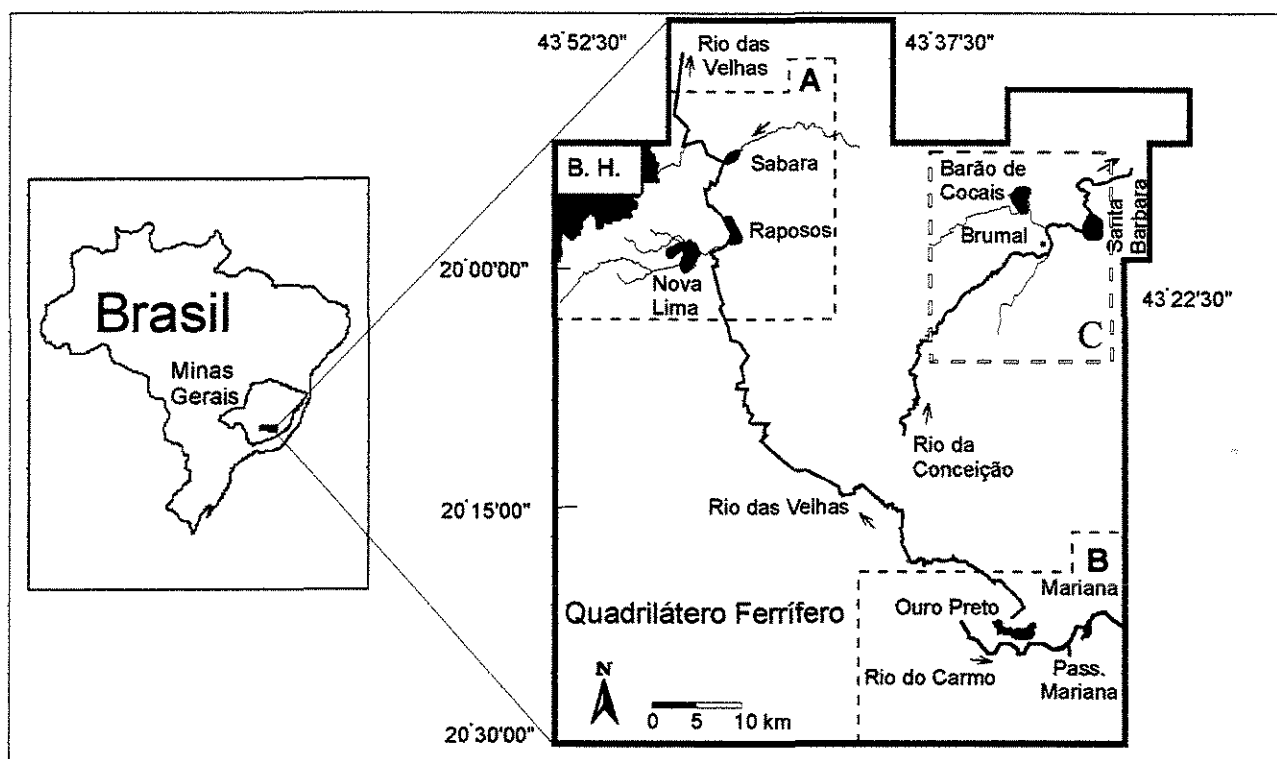


Figura 1.1: Mapa de localização das bacias hidrográficas dos rio das Velhas (A), Carmo (B) e Conceição (C).

1.10 Referências Bibliográficas

- Abreu, A.S.; Diniz, H.D.; Prado, M.G.B. & Santos, S.P. 1988. Mina de Ouro de São Bento, Santa Bárbara, Minas Gerais, In: Schobbenhaus, C. & Coelho, C.E.S. (coord.) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CVRD, v.(3):393-411.
- Boone, D.R.; Liu, Y.; Zhao, Z.; Balkwill, D.L.; Drake, G.R.; Jambor, J.L. 1995. *Bacillus infernus* sp. nov. Fe(III) and Mn(IV) reducing anaerobe from terrestrial subsurface. *Intl. J. Sys. Bacteriol.*, **45**: 441-448.
- Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Rawllins, B.G.; Matchullat, J. 2000. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **30** (3):554-557.
- Bowell, R.J. 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, **9**: 279-286.
- Bowell, R.J.; Morley, N.H.; Din, V.K. 1994. Arsenic speciation in soil porewaters from the Ashanti mine, Ghana. *Applied Geochemistry*, **9**: 15-22.
- Carrillo-Chaves, A.; Drever, J.I.; Martínez, M. 2000. Arsenic content and groundwater geochemistry of San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, **39** (11): 1295-1303.
- CONAMA. 1986. Resolução CONAMA n° 20, de junho de 1986 – Resolução do CONAMA – 1984/86, Brasília: SEMA, 92p.
- Craw, D.; Chappell, M.; Nelson, M.; Walrond, M. 1999. Consolidation and incipient oxidation of alkaline arsenopyrite-bearing mine tailings, Macraes mine, New Zealand. *Applied Geochemistry*, **14**: 485-498.
- Cullen, W.R.; Reimer, K.J. 1989. Arsenic in the environment. *Chem. Rev.*, **98**:713-764.

- Donahue, R.; Hendry, M.J.; Landine, P. 2000. Distribution of arsenic and nickel in uranium mill tailings, Rabbit Lake, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*, **15**: 1097-1119.
- Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*, 1st ed. New York, John Wiley and Sons, 393p.
- Eleuterio, L. 1997. *Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da bacia do rio Doce, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo*. Depto. de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de mestrado, 163p.
- Eschwege, W.L. 1833. *Pluto Brasilienses*. Ed. Itatiaia-Edusp, Belo Horizonte, 2v. Publicado em 1979. Tradução de Domicio de Figueiredo Murta.
- Fausto, B. 1994. *História do Brasil*. Edusp. São Paulo, 650p.
- Ferguson, J.F.; Anderson, M.A. 1974. Chemical forms of arsenic in water supplies and their removal. In: Rubi, A.J. (ed.) *chemistry of water supply, treatment and distribution*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, chapter 7.
- Fernandez, M.G.M.; Mustin, C.; Donato, P.; Barres, O.; Marion, P.; Berthelin, J. 1995. Occurrences at mineral-bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*, **46** (1):13-21.
- Figueiredo, B.R.; Toujague de la Rosa, R.; Silva, R.H.P. 2000. Natural vs. anthropic input of arsenic in the Ribeira basin, SE Brazil. In: IUGS, International Geological Congress, 31. Rio de Janeiro, abstracts, CD-ROM.
- Gould, W.D.; Bechard, G.; Lortie, L. 1994. The nature and role of microorganisms in the tailings environment. In: Jambor, J.L. & Blowes, D.W. (eds): *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Short course handbook, v.22: 185-199.
- Juillot, F.; Ildefonse, Ph.; Morin, G.; Calas, G.; Kersabiec, A.M. 1999. Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry*, **14**: 1031-1048.
- Leblanc, M.; Achard, B.; Othman, D.B.; Luck, J.M. 1996. Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Applied Geochemistry*, **11**: 541-554.
- Mabuchi, K.; Lilienfeld, A.M.; Snell, L.M. 1979. Lung-cancer among pesticide workers exposed to inorganic arsenicals. *Arch. Environ. Health*, **34** (5):312-320.
- Magalhães, V.F.; Carvalho, C.E.V.; Pfeiffer, W.C. 2001. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Water, air and soil pollution*, **129** (1-4): 83-90.
- Manning, B.A.; Goldberg, S., 1996. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals*, **44** (5): 609-623.
- Manning, B.A.; Goldberg, S., 1997. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*, **31**: 2005 –2011.
- Matschullat, J.; Borba, R.P.; Deschamps, E.; Figueiredo, B.F.; Gabrio, T.; Schwenk, M. 2000. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, **15**: 181-190.
- McGuire, M.M.; Edwards, K.J.; Banfield, J.F.; Hamers, R.J. 2001. Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65** (8): 1243-1258.
- Mineração Morro Velho. 1996. *Morro Velho – História, fatos e feitos*. Mineração Morro Velho, Nova Lima, 205p.

- Nesbitt, H.W. & Muir, I.J. 1998. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineralogy and Petrology*, **62**:123-144.
- Nesbitt, H.W.; Muir, I.J. & Pratt, A.R. 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (9): 1773-1786.
- Nickson, R.T.; McArthur, J.M.; Ravenscroft, P.; Burgess, W.G.; Ahmed, K.M. 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, **15**:403-413.
- Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acidic mine waters. In Plumlee, G.S. & Logsdon, M.J. (eds.), *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues*. Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, V. 6A, 133-160.
- Nordstrom, D.K.; Southam, G. 1997. Geomicrobiology of sulphide mineral oxidation. in Banfield, J.F.; Nealson, K.H. (eds.): *Geomicrobiology – Interactions between microbes and minerals*. Washington, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, v. 35: 361-390.
- NRC (National Research Council. 1999. *Arsenic in drinking water*. Washington, DC. National Academic Press, 310p.
- Oliveira, J.J.C.; Ribeiro, J.H.; Souza, Oki, S.; Barros, J.R.R. 1979. *Projeto Geoquímica do Quadrilátero Ferrífero: Levantamento orientativo e regional, Relatório Final, V. I*. Belo Horizonte, CPRM, 133p.
- Parkhurst, D.I.; Appelo, C.A.J. 1999. *User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep., 99-4259, 312p.
- Pichler, T.; Hendry, M.J.; Hall, G.E.M. 2000. The mineralogy of arsenic in uranium mine tailings at the Rabbit Lake In-pit facility, northern Saskatchewan. *Environmental Geology*, **40** (4-5): 495-506.
- Rawlins, B.G.; Williams, T.M.; Breward, N.; Ferpozzi, L.; Figueiredo, B.F.; Borba, R.P. 1997. *Preliminary investigation of mining-related arsenic contamination in the provinces of Mendoza and San Juan (Argentina) and Minas Gerais State (Brazil)*. British Geological Survey. Technical Report WC /97/60, 25pp.
- Ribeiro-Rodrigues, L.C. 1998. *Gold mineralization in Archean banded iron-formation of the QF, Minas Gerais, Brazil – The Cuiabá Mine*. RTWH Aachen, Aachen. Philosophy Thesis, 262p.
- Roussel, C.; Bril, H.; Fernandez, A. 1999. Evolution of sulphides-rich mine tailings and immobilization of As and Fe. *Earth & Planetary Sciences*, **329**: 787-794.
- Roussel, C.; Neel, C.; Bril, H. 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment*, **263**: 209-219.
- Schreiber, M.J.; Simo, J.; Freiberg, P. 2000. Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal*, **8**: 161-176.
- Smedley, P. 1996. Arsenic in groundwater in Ghana. *Journal of African Earth Sciences*, **22** (4): 459-470.
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**: 517-568.
- Smedley, P.L.; Nicolli, H.B.; Macdonald, D.M.J.; Barros, A.J.; Tullio, J.O. 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, **17**: 259 –284.
- Suszczyński, E.D. 1978. *Informe sobre geologia e reservas das jazidas*. Passagem de Mariana, Cia Minas da Passagem, 126p. Inédito

- Tempel, R.N.; Shevenell, L.A.; Lechler, P.; Price, J. 2000. Geochemical modeling approach to predict arsenic concentrations in a mine pit lake. *Applied Geochemistry*, **15**: 475-492.
- Thompson, D.J. 1993. A chemical hypothesis for arsenic methylation in mammals. *Chem. Biol. Interact.* **88** (2/3): 89-114.
- Thornton, I.; Farago, M. 1997 The geochemistry of arsenic. In: C.O.Abernathy; R.L. Calderon; W.R. Chappell (eds) *Arsenic Exposure and health effects*, New York, Chapman & Hall, 1-16.
- USEPA 2000 National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. Federal Register, Vol. 65, No. 121, June 22, 2000; p.38888-38983.
- USEPA 2000b. Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water. EPA 815-R-00-028.
- Vial, D.S. 1988. Mina de Ouro de Passagem de Mariana, Minas Gerais. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil. DNPM, CVRD. Ed. C. Schobbenhaus, C.E.S. Coelho, Brasília, DF, v3: 421-430.
- Vink, B.W. 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-ph diagrams. *Chemical Geology*, **130**: 21-30.
- WHO 2001a United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, Geneva, World Health Organization. (http://www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNReptoc.htm).
- WHO 2001b ARSENIC IN DRINKING WATER. Fact Sheet No 210, <http://www.who.int/inf-fs/en/fact210.html>
- Williams, M. 1997. *Mining-related arsenic hazards: Thailand case study. Summary Report*. British Geological Survey. Technical Report, WC/97/49, 36 pp.
- Wong, H.K.T.; Gauthier, A.; Nriagu, J.O. 1999. Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada. *The Science of the Total Environment*, **228**: 35-47.
- Won, N.C.; Choi, M.J. 2001. Arsenic and metal contamination of water resources from mining wastes in Korea. *Environmental Geology*, **40** (3): 305-311.

Capítulo 2 - Geochemical distribution of arsenic in the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil

2.1 Introduction

Since the end of 17th century, the Iron Quadrangle in the State of Minas Gerais, Brazil (Fig. 2.1), has been the most important gold producing region in Brazil. Gold was initially produced from alluvial placers and oxidation zones and in modern times from primary ores. Total gold production must have exceeded 1,300 t in all history. In the world-famous Morro Velho mine alone, around 600 t gold have been produced since 1834. In this ore deposit as well as in the other Iron Quadrangle gold deposits, the ore is rich in As with the As/Au ratios ranging from 300 to 3000 (Vial 1988; Abreu *et al.* 1988). Since the tailings produced in the past were mostly discharged into or nearby the drainage systems, the amount of arsenic that was released to the environment must have exceeded 390,000 t in the whole region.

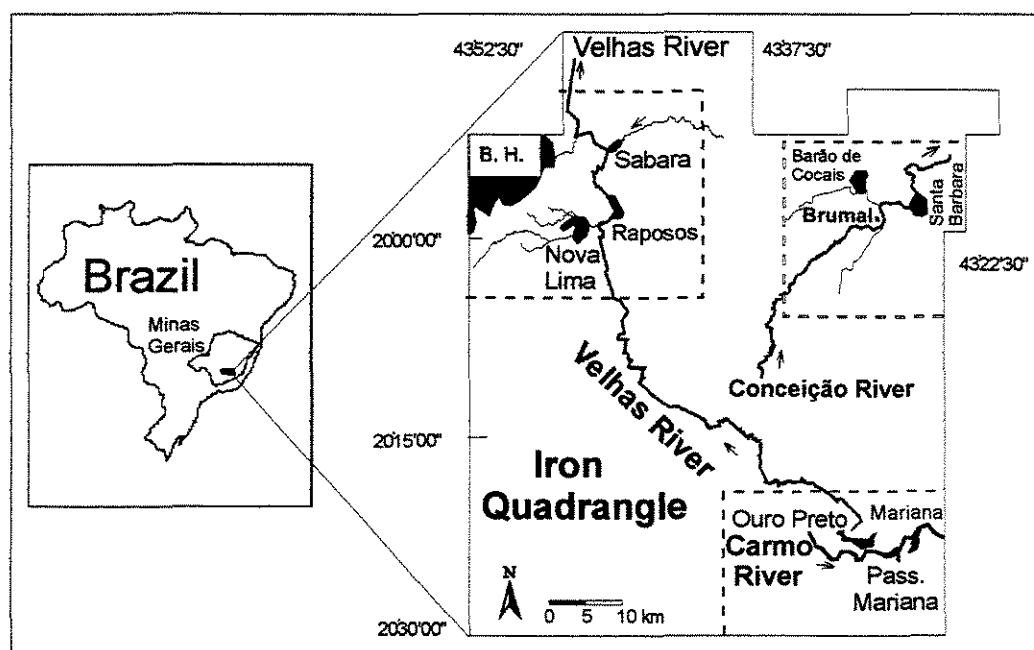


Fig. 2.1 - The Iron Quadrangle and study areas localization map.

In the southeastern portion of the São Francisco Craton, the Iron Quadrangle encompasses four main lithostratigraphic units (Dorr 1969): (i) the granite-gneissic metamorphic complexes; (ii) the Archean greenstone belt sequence, known as the Rio das Velhas Supergroup; (iii) the Paleoproterozoic meta-sedimentary and meta-volcanic rocks of the Minas Supergroup and, (iv) the meta-sedimentary rocks of the Itacolomi Group. The main gold deposits are found along

shear zones which cut the basic volcanic rocks and banded iron formations of the Nova Lima Group, in the lower Rio das Velhas Supergroup. Examples of those are the Morro Velho, Raposos and Cuiabá gold deposits (Nova Lima district) and the São Bento ore deposit (Santa Bárbara district) which contain appreciable amounts of pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite mainly associated with banded iron formations (Vieira 1988; Vieira 1991; Ribeiro-Rodrigues 1998). Another situation is exemplified by the Passagem de Mariana gold deposit (Ouro Preto-Mariana district), located close to the contact between the rocks of the Nova Lima Group and those of the Minas Supergroup. This ore deposit contains major amounts of arsenopyrite, either in quartz and carbonate veins or disseminated in banded iron formation, tourmalinite, phyllite and quartzite (Vial 1988; Oliveira 1998). A number of ancient gold mines can be found in the Ouro Preto-Mariana district, among these the Chico Rei, Scliar and Lajes ore deposits where gold mineralization reminds of the Passagem mine although in the former the arsenopyrite bearing quartz veins without carbonate are more important and frequent than in the latter (Cavalcanti 1999).

Only a few geochemical studies, focusing on arsenic, were carried out so far in the Iron Quadrangle. Among these previous studies, most of them specifically designed for mineral prospecting, is the excellent stream sediment geochemical survey sponsored by the Brazilian Research Company of Mineral Resources in the late seventies (Oliveira *et al.*, 1979). More recently, some information on As distribution in the region has been made available both for environmental evaluation (Eleutério 1997; Rawlins *et al.* 1997; Borba *et al.* 2000) and for human biomonitoring (Matschullat *et al.* 2000) in certain places.

In their pioneer work in the Iron Quadrangle, Matschullat *et al.* (2000) investigated the As content in urine samples from 126 children of 7 to 12 years old from three schools located in the Nova Lima and Santa Bárbara districts. During that campaign carried out in 1998, As was found in all samples with total concentrations from 2.2 to 106 µg/L. Twenty two percent of the sampled children showed As concentrations above 40 µg/L for which adverse health effects cannot be exclude.

In general, two distinct scenaria are generated by chronic As poisoning of humans: long term exposure by ingestion of drinking water with low As concentrations can ultimately lead to skin, bladder, lung, and prostate cancer. On the other hand, non-carcinogenic effects of As ingestion at low levels have also been described and include cardiovascular diseases, diabetes and

anemia, as well as reproductive and developmental, immunological, and neurological dysfunctions (USEPA 2000a). Until now, no inventory of incidence of cancer and of other pathologies that could be related to As exposure of the population in the Iron Quadrangle has been reported, however the human monitoring for As in the region has become a priority task for the environmental and public health authorities of the Minas Gerais State.

Surface water and groundwater contamination for As may be caused by point as well as non-point sources. The most serious cases of groundwater contamination (As concentrations as high as 5300 µg/L) which took place in West Bengal (India), Bangladesh and Argentina were related to geogenic causes and non-point sources located in shallow aquifers hosted by Holocene fluvial and volcanic sediments (Smedley & Kinniburgh, 2002; Smedley *et al.*, 2002). In these sediments, As is adsorbed on Fe, Mn and Al amorphous oxides at concentrations below 10 mg/kg in Bangladesh and West Bengal and below 18 mg/kg in Argentina. The circumstances in which the As release into groundwater may have occurred varied from desorption and solubilization of Fe-oxide under reducing conditions in Bangladesh and West Bengal (Nickson *et al.* 2000), and to desorption of amorphous Fe and Mn oxides in oxidizing and alkaline environment in Argentina (Smedley *et al.*, 2002).

In another case-study As contents of up to 5100 µg/L in aquifers hosted by alluvial Quaternary sediments were found in Thailand by Williams (1997) who suggested two possible sources for As contamination. For surface water the probable point source was represented by exposed cassiterite ore piles containing arsenopyrite; and for the aquifer, a non-point source represented by alluvium containing arsenopyrite and its oxidation products arsenolite and scorodite. At the prevalent oxidizing conditions and pH 6 to 7.4 of groundwater the As release is likely to have occurred by solubilization of secondary As phases and oxidation of arsenopyrite.

A distinct situation was described by Schreiber *et al.* (2000) in Wisconsin, USA, where a sandstone hosted aquifer was also As contaminated yielding concentrations up to 12,000 µg/L. Interlayered with sedimentary rocks there is a thin horizon enriched in As-bearing pyrite and marcassite of diagenetic origin. The As is released into groundwater by sulfide oxidation as a consequence of dramatic lowering of water table in some places due to the intense use of the aquifer and climatic variations.

Arsenic is a metalloid that exhibits both metallic and nonmetallic chemical and physical properties. In surface or in near surface environments it occurs most often as organic and

inorganic compounds in either the As^{3+} or the As^{5+} valence states. The trivalent forms of inorganic arsenic e.g., arsenite [H_3AsO_3] and the pentavalent forms e.g., arsenate [H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}] are inorganic species which tend to be more prevalent in water than the organic arsenic species (Irgolic, 1994; Clifford and Zhang, 1994). Inorganic arsenite and arsenate compounds are considered to be the most toxic forms of arsenic found in drinking water. The dominant inorganic species present in water is largely a function of the pH and the oxidizing/reducing conditions: As^{5+} is more prevalent in aerobic surface waters and As^{3+} is more likely to occur in anaerobic groundwater. Besides, the latter is known to be much more toxic for humans than the former (USEPA, 2000a).

The paper aims to contribute to a better understanding of the geochemical distribution of As in the most important Brazilian gold province. The three fluvial basins are of interest because of their proximity to the most important gold mining districts: the Velhas River basin within the limits of the Nova Lima district (Fig. 2.2); the Carmo River basin (Ouro Preto-Mariana district, Fig. 2.4); and the Conceição River basin (Santa Bárbara district, Fig. 2.6). The potential risks of environmental and human As contamination in the Iron Quadrangle is discussed by comparing the analytical data with the observed geochemical processes which are responsible for As mobility in surface and near-surface environments in tropical regions.

2.2 Materials and methods

Surface water and stream sediments were collected at the previously selected sites (Figs. 2.2, 2.4 and 2.6), during two different sampling campaigns carried out in April, 1998 (summer) and in July, 1999 (winter). In addition, samples of primary and oxidized ores as well as of the tailings and groundwater were studied to assess the environmental risks at specific pollution point sources.

At every sampling station, along the main rivers and some tributaries, membrane filtered (0.45 μm) and non-filtered water samples were collected and the physical-chemical parameters for water, pH, Eh, electrical conductivity, dissolved oxygen (DO), turbidity and temperature were measured in situ. The total alkalinity of the bicarbonate of the unfiltered water was determined by titration using 0.1 N sulfuric acid and bromocresol green indicator. Filtered water samples were analyzed by ICP-OES (cations) and ion chromatography (anions) whereas the dissolved total As as well the As^{3+} concentrations in filtered water were determined by AAS with a coupled hydride generator (HG-AAS). The required speciation method was improved by one of the authors (RPB)

based on the analytical procedure suggested by Shraim et al (1999). The As^{3+} determination was performed using the HG-AAS method and consisted in modifying the concentrations of HCl and NaBH_4 solutions in such a way that only As^{3+} present in the water sample reacted with the solutions to produce arsine (AsH_3)

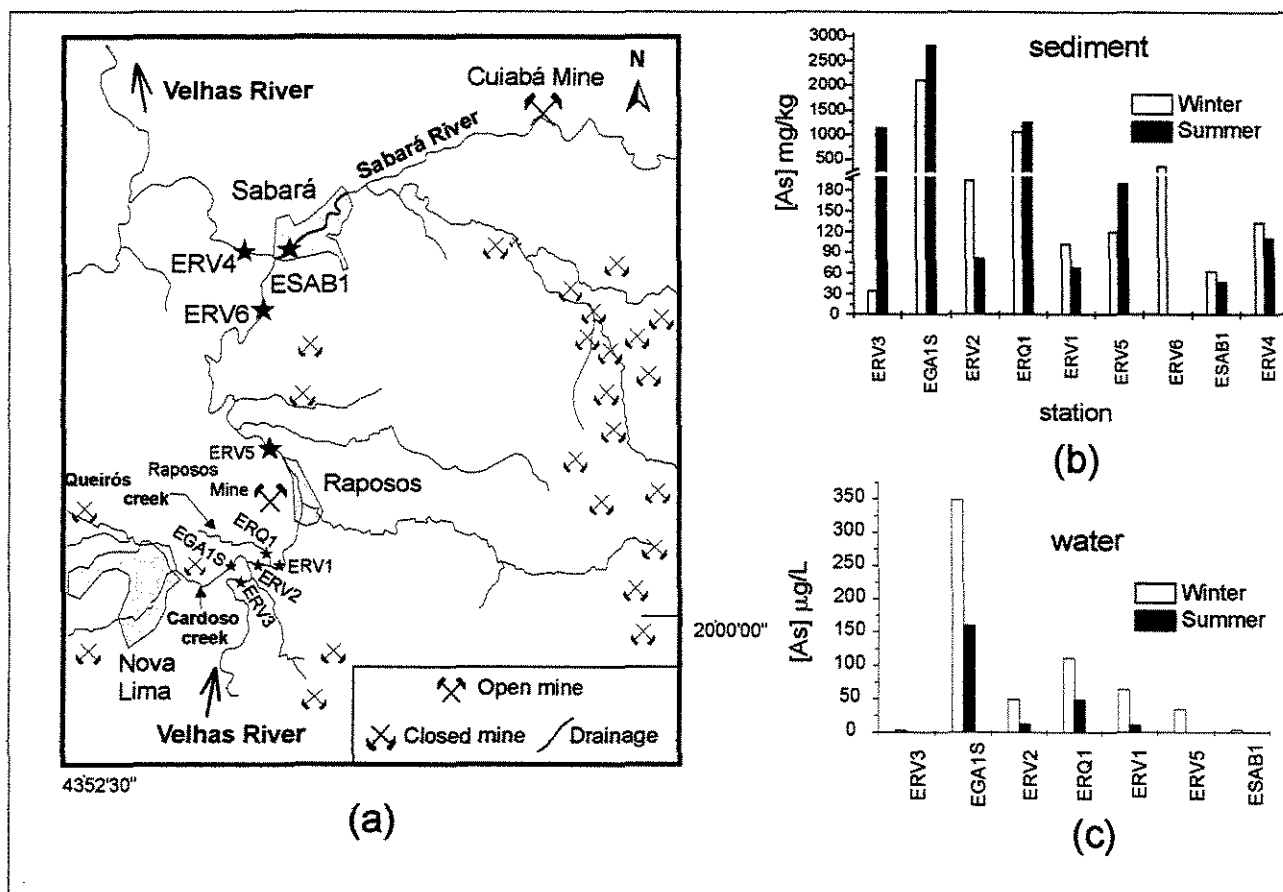


Fig. 2.2 - Map over the Velhas River basin with sampling sites indicated (a); As concentrations in stream sediments (b); and, As concentrations in filtered water (c).

The sediment samples were dried naturally and passed through nylon sieves in order to separate the granulometric fractions below 63 µm which were then analyzed by X-ray diffraction for mineral determination and by X-ray fluorescence spectrometry for their major, minor and trace element contents. A number of samples collected from recent and old tailings were also analyzed by these methods. At Unicamp's laboratory the lowest detection limits for trace element analysis by XRF lie in the interval of 1-8 mg/kg. A variant of the "Toxicity Characteristic Leaching Procedure", TCLP, by U.S. EPA (Anon 1986) was applied to estimate the As bioavailability in river sediments and tailings. The method adaptation consisted in taken a lesser amount of sample (5 g of <63 µm material) for weak acid attack mantaining, however, the

recommended solid/solution relation as well as the reaction time. Extraction solutions were analysed by HG-AAS and the lowest detection limit was 1 µg/L.

Finally, a selected number of thin and polished sections of primary gold-sulfide ores and oxidized products were examined under the petrographic microscope and the scanning electronic microscope (SEM) with coupled EDS detector in order to characterize the mode of occurrence of As in these materials as well as to access the meaningful mineral reactions associated with the weathering of the ore deposits.

2.3 Results

The composition of surface water and stream sediments for each river basin are presented in this section. For some localities, the chemical compositions of groundwater have also been determined and discussed. In addition to information about the As speciation in water and on the bioavailability of As in stream sediments is given. Finally, the As release into aqueous media in the Ouro Preto-Mariana area is described in terms of in situ arsenopyrite and pyrite oxidation phenomena assessed by petrographic and scanning electronic microscopy studies.

2.3.1 River water and sediments

The hydrogeochemistry and the chemical composition of river sediments in the Iron Quadrangle are presented below for the three main river basins as following: (i) the segment of the Velhas River under the influence of the Morro Velho, Raposos and Cuiabá gold mines and, of the Queirós ore beneficiation and smelter complex; (ii) the Carmo River which has been affected in the past by the activities of the Passagem gold mine and of the old mine works (e.g., Chico Rei, Scliar, Quartzito and Lajes) in the Ouro Preto area; (iii) the Conceição river which has been influenced by the São Bento and Córrego do Sítio gold mines and to a lesser extent by the surveys at the Brumal mineral prospect.

The Velhas River basin. In the Velhas River basin (Fig. 2.2) water and sediment samples were collected at stations located along the Velhas River (ERV1 to 6) and at the tributaries Cardoso and Queirós creeks (EGA1 and ERQ1) which run from the Morro Velho mine and from the Queirós beneficiation and smelter plant, respectively, towards the Velhas River. Another station was located at the Sabará River which drains the Cuiabá mining area and also runs towards the Velhas River. The chemical composition of water and sediments are presented in Tables 2.1 and 2.2.

At the time of sampling, the river waters were circumneutral and oxidized, showing a minimum pH of 6.3 (EGA1) and Eh-values varying between 85 mV (EGA1) and 230 mV (ERV1). The conductivity ranged from 65 to 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in the Velhas River and the Cardoso creek but reached up to 2140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in the Queirós creek (ERQ1).

The chemical composition of water samples are depicted in the Piper diagram in **Fig. 2.3**. A general feature is the predominance of HCO_3^- in relation to SO_4^{2-} and of Ca and Mg in comparison with other cations. This can be explained by the occurrence of extensive carbonate alteration associated with the gold deposits which has prevented the generation of acid mine drainage in the area. An exception is represented by the Queirós creek where the concentrations of SO_4^{2-} and Ca exceeds many times that of other anions and cations due to the influence of run-off waters from the Queirós tailings ponds.

The heavy metal concentrations in water are low. Only As exceeds its threshold value of 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ as established by the Brazilian environmental regulations (CONAMA 1986), and only at the Cardoso creek (349 $\mu\text{g}/\text{L}$) and the Queirós creek (112 $\mu\text{g}/\text{L}$).

The stream sediment samples exhibited elevated concentrations for As and some other trace metals. Arsenic concentrations exceeding 1,000 mg/kg were obtained in samples ERV3, EGA1 and ERQ1 (**Fig. 2.2**) whereas Pb, Zn and Cu reached maxim concentrations of 35 mg/kg (EGA1), 167 mg/kg (ESAB1) and 126 mg/kg (ERQ1), respectively. The fluvial sediments collected closer to the Morro Velho mine area showed elevated contents of Fe, S and base metals probably due to the influence of the Galo tailings pile (**Fig. 2.2a**), an old As-rich waste deposit located at the margin of the Cardoso creek. Two samples of this exposed material yielded As concentrations exceeding 5,000 mg/kg as well as 590-1070 mg/kg Cu, 120-145 mg/kg Zn and 50-60 mg/kg Pb. The occurrence of goethite, iron hydroxide, gypsum, epsomite, hydroniumjarosite and arsenolite was indicated in those samples by XRD determinations.

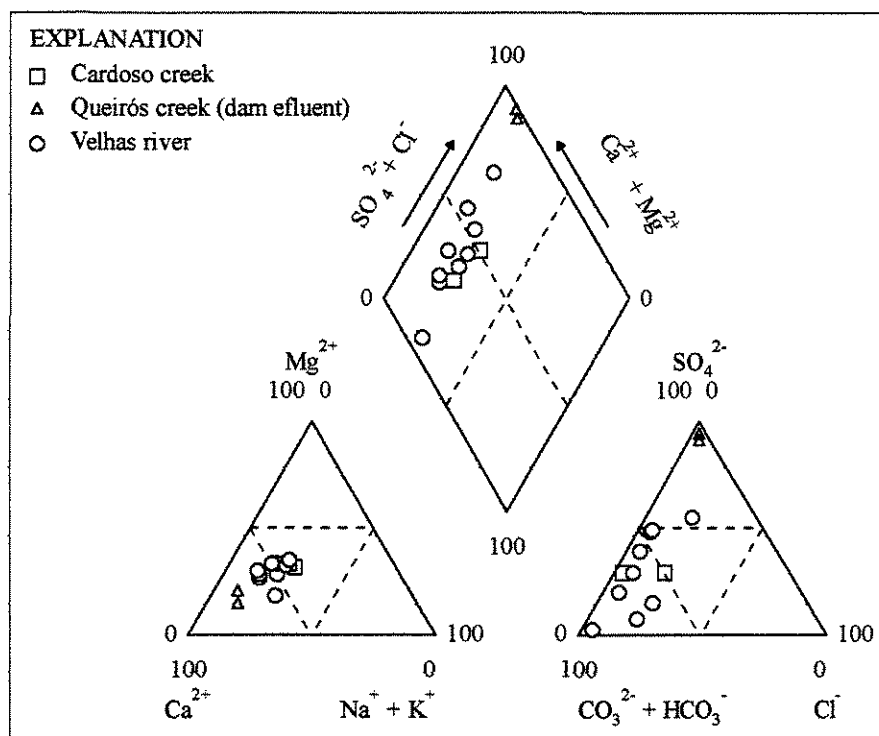


Fig. 2.3 - Piper diagram depicting the chemical compositions of water from the Velhas River basin.

Thus, the following main pollution point sources for water and stream sediment were identified: (i) the old tailings piles of the Morro Velho and the Raposos mines at the Cardoso creek and the Velhas River; and, (ii) the Queirós creek which drains the Queirós mining waste ponds also in the Nova Lima district. On the other hand, the highest concentrations of pollutants in water were found in the dry season (winter) whereas the highest metal concentrations in sediments were favored in the summer probably by the erosion of poisoned soils and tailings and reworking of stream sediments by flooding.

The Carmo River basin. The water at the Carmo river (Fig. 2.4) yielded pH values in the interval 7-8 and Eh ranging from 170 to 240 mV. Electric conductivity in the water varied from $117 \mu\text{S cm}^{-1}$ up to $570 \mu\text{S cm}^{-1}$, the major electrolytes being Ca, Na, HCO_3^- and SO_4^{2-} (Table 2.3 and Fig. 2.5).

Water samples collected in the interior of the Passagem gold mine (EPM1) and from a lateral mine adit were slightly more alkaline with pH in the interval 7-8.3, Eh of 128-220 mV and conductivity oscillating between $240\text{-}280 \mu\text{S cm}^{-1}$ at EPM1 and $82\text{-}430 \mu\text{S cm}^{-1}$ at the adit. These mine waters are rich in Ca and Mg while HCO_3^- and SO_4^{2-} are the predominant anions. In the mines located in Ouro Preto (Chico Rei, Sliar, Quartzito and Lajes) the water yields a pH

slightly more acidic in the interval 5.5 to 7.3, Eh varying from 130 to 215 mV and low electric conductivity oscillating from 15 to 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

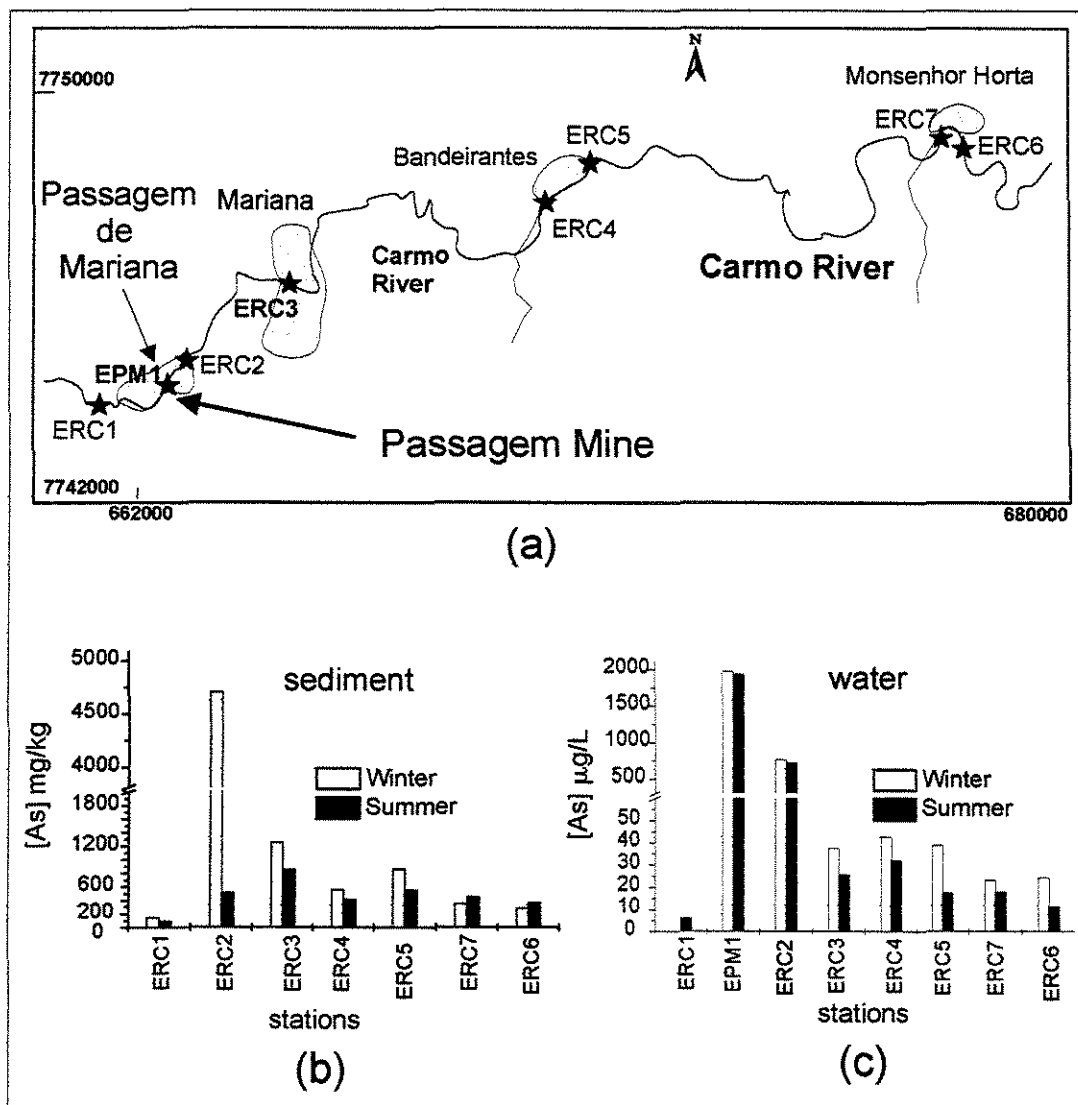


Fig. 2.4 - Map over the Carmo River basin with sampling sites indicated (a); As concentrations in stream sediments (b); and, As concentrations in filtered water (c).

In the Piper diagram depicted in Fig. 2.5 the surface and groundwater samples can be clearly distinguished. The river waters are extraordinarily enriched in Na, probably due to seepage discharge, and display two groups of samples, one carbonate rich and another with equivalent concentrations of HCO_3^- and SO_4^{2-} , whereas in natural groundwater a predominance of Ca and Mg and homogeneous compositions for HCO_3^- and SO_4^{2-} were found.

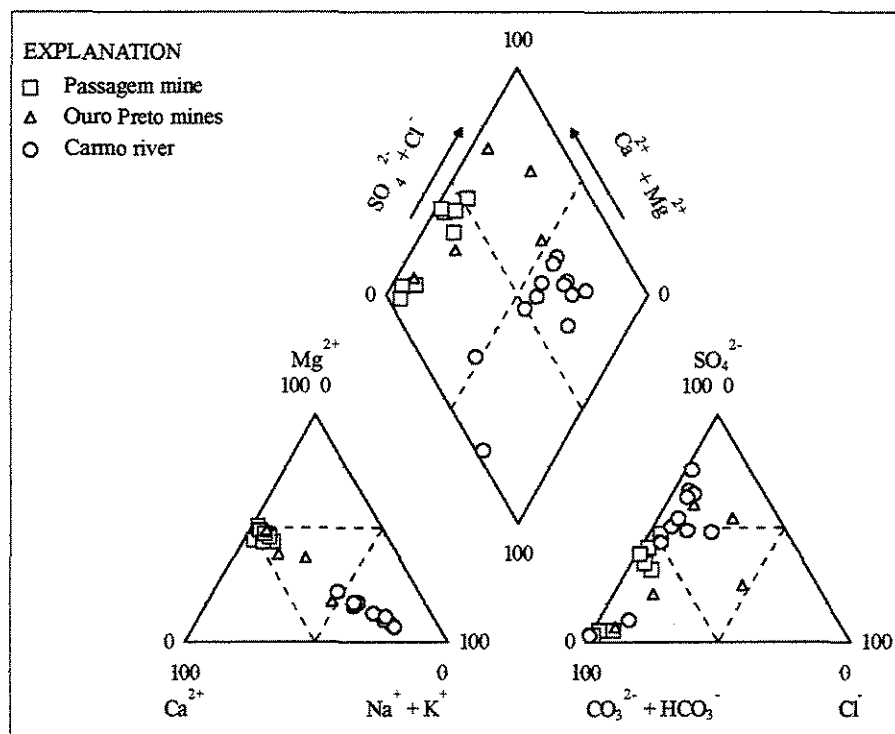


Fig. 2.5 - Piper diagram depicting the chemical compositions of water from the Carmo River basin.

The contents of Cu, Pb and Zn in filtered surface water and mine groundwater were lower than the concentrations established by CONAMA (1986) for non-treated drinking water whereas the As concentration in surface water reached a maximum of 43 $\mu\text{g/L}$ along the Carmo River.

Running water in the interior of gold mines were also sampled. In the Passagem mine (EPM1) and in the lateral adit, elevated As concentrations as high as 2,980 $\mu\text{g/L}$ were found whereas in the Ouro Preto mines the As contents varied from 12 a 260 $\mu\text{g/L}$. However, some water samples from the Passagem mine yielded extremely low As concentrations (4 to 20 $\mu\text{g/L}$) because they have been collected at certain sites, very rich in carbonate espeleothemes, where the descending water did not percolate the mineralized rocks. In the opposite situation, the highest As concentration (2,980 $\mu\text{g/L}$) was found in water running from a mineralized vein. Between these extremes are the As contents found in water from a lake (around 1800 $\mu\text{g/L}$) which represents the water table level in the mine and from the adit (800 $\mu\text{g/L}$) which runs directly into the Carmo River.

The stream sediments along the Carmo river showed extremely high As contents reaching 4,700 mg/kg in the vicinity of the Passagem gold mine (ERC2 in Fig. 2.4). The highest

concentrations for other metals as shown in **Table 2.4** are 104 mg/kg Cu, 36 mg/kg Pb and 151 mg/kg Zn also at station ERC2.

The highest metal concentrations were found in samples collected in winter when the dilution effect is less pronounced. Although the volume of running groundwater in the interior of the Passagem mine is also influenced by seasonal variation, no related significant change in As concentration was detected in the groundwater.

The running waters from Ouro Preto mines and from the Passagem mine are As point sources to the Carmo River, among them, the adit of the Passagem mine is the most noticeable in the area.

At the sampling stations closer to the Passagem mine, the river sediments yielded the highest metal concentrations in the winter which suggests that deposition of fine-grained material is being favored by the low water flow at that year season. The very high As concentrations in these sediments point to the occurrence of sulfide phases among the clay and oxihydroxide particulate and, at certain extent, to the occurrence of alluvial gold which is responsible for the activity of “garimpeiros” still observed in this period of year at that river segment.

The Conceição River basin. The surface water in the Conceição river basin (stations EBR1 to 8) yielded pH values in the range 5,7 to 7,5, Eh of 130-280 mV, and electric conductivity between 21 and 112 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (**Fig. 2.6, Table 2.5**). At the station EBR9 in the Carrapato creek which drains the São Bento mining area a more acidic water was found with pH 4, Eh 280 mV and conductivity of 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$. In the upper segment of the Caraça river, which runs through the Caraça ecological park (station ECAR1), the low pH (4.6) and conductivity (10 $\mu\text{S cm}^{-1}$) may be related to the contribution of organic acids produced by the rich vegetation of the area as suggested elsewhere by Drever (1997), and to the low buffer capacity of the quartzite bedrock.

In the Brumal area, groundwater was sampled at five sites where the water is collected from springs or wells for domestic use (stations EBR10 to 14). These waters have pH, Eh and conductivity values in the intervals 4-7, 130-270 mV and 6-67 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively.

For the whole region, total As concentrations in river water and groundwater were low and do not exceed 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ in surface and 3 $\mu\text{g}/\text{L}$ in subsurface. The only exception was the water sampled at the Carrapato creek (station EBR9) that contained 74 $\mu\text{g}/\text{L}$ As.

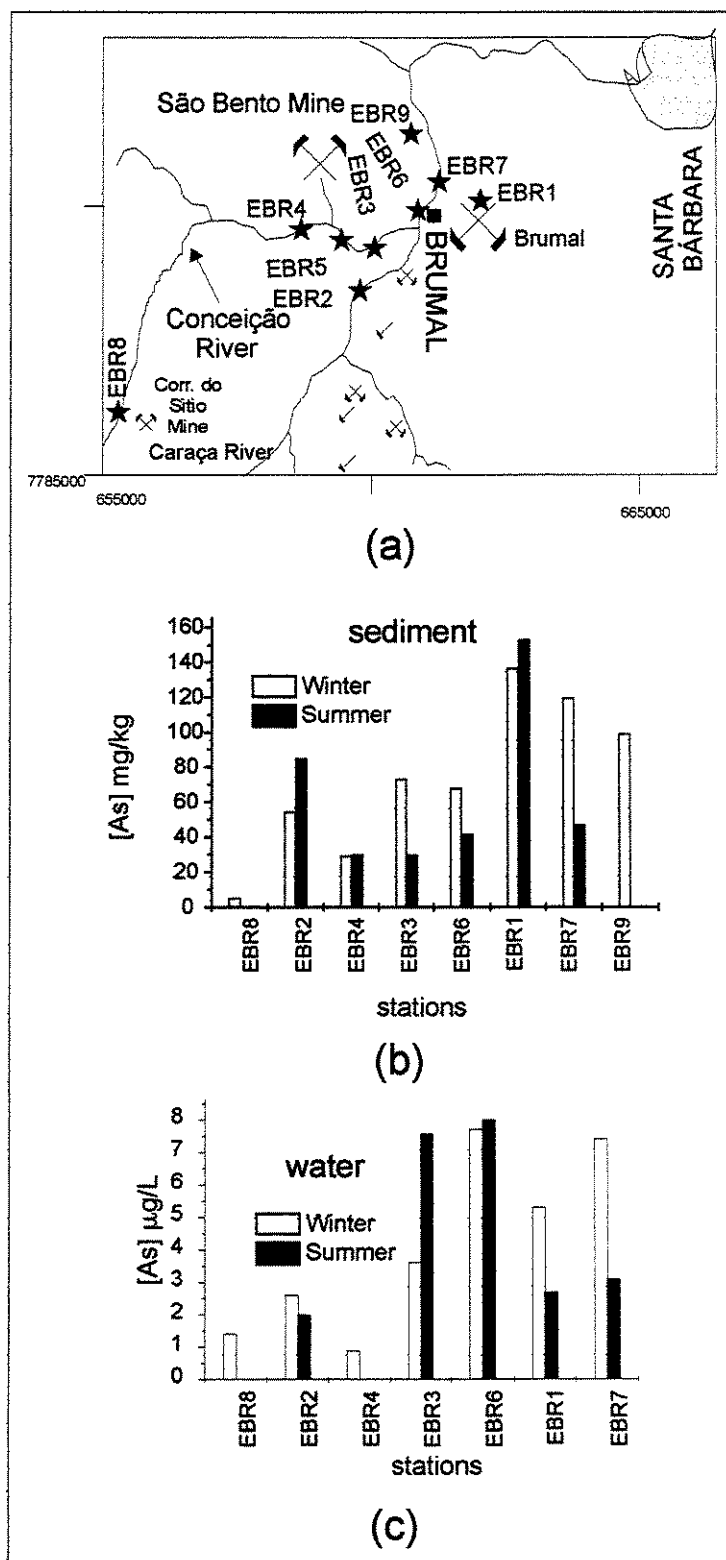


Fig. 2.6 - Map over the Conceição River basin with sampling sites indicated (a); As concentrations in stream sediments (b); and, As concentrations in filtered water (c).

As shown in the Piper diagram (Fig. 2.7), Ca and Mg, presented in equal proportions, are the major cations in surface and groundwater with exception for two groundwater samples in which Na is also an important component. Concerning the anions, the HCO_3^- is the principal component in groundwater whereas in surface water there are samples collected closer to mine's run-off (EBR3, 6, 7, 9) which are sulfate rich and, other samples collected far way from mine's effluents which are carbonate rich. The highest metal concentrations in groundwater are found samples collected in the summer whereas in surface water the cationic concentrations increase in wintertime in the presence of less volume of water.

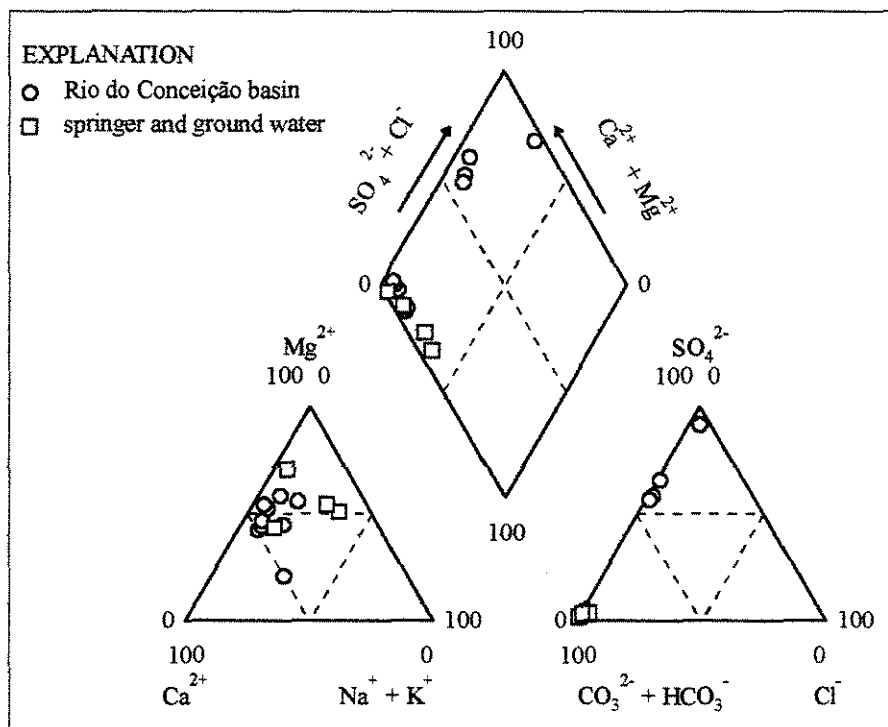


Fig. 2.7 - Piper diagram depicting the chemical compositions of water from the Conceição River basin.

Stream sediments of the Conceição River yielded maximum concentrations for As, Cu, Pb and Zn of 119, 99, 25 and 104 mg/kg, respectively. The highest As contents (136-153 mg/kg) were found in sediment samples collected from one tributary of the Conceição River at the gold prospecting area of the Brumal district. In general, the highest As contents in stream sediments were found in samples collected in wintertime, which suggests predominance of fine particulate deposition phenomena.

In the Conceição River basin, the point pollution sources, such as the exposed soils at the Brumal prospect, the São Bento tailings dam run-off and the Carrapato creek, are not as

prominent as those are in the other studied basins. This must be due to the fact that mining activities that started in the 1860's were less intense than those in the Nova Lima and Passagem-Ouro Preto districts where major environmental effects can be noticed.

2.3.2 *Arsenic speciation and bioavailability*

The water samples taken in winter from all basins presented concentrations of cations and anions higher than those collected in summer certainly due to the variation of dilution capacity of the rivers. The highest As concentrations were found in places under influence of important point pollution sources.

At equilibrium conditions the chemical As-species present in pure water are controlled by pH and Eh conditions. Ignoring the presence of other ionic species and considering the system As-O-H (Vink 1996), the As^{5+} oxianions (H_2AsO_4^- and HAsO_4^{2-}) are expected to be dominant at the prevailing pH and Eh conditions of the surface and groundwater samples from the Iron Quadrangle (Fig. 2.8). Using a chemical speciation model for the chemical compositions of water (PHREEQC, version 2.3, and data bank wateqf4.dat from Parkhurst & Appelo 1999) not only the predominance of the As^{5+} species was confirmed as the $[\text{As}^{3+}]/[\text{As}^{5+}]$ could be calculated in the interval $2 \cdot 10^{-7}$ to $1 \cdot 10^{-12}$, pointing out the theoretic absence of As^{3+} in these samples. In order to control these results for natural conditions, some water samples collected in the Passagem and Chico Rei mines as well as from the Carmo River were tested in the laboratory by a highly reproducible analytical procedure and significant concentrations of As^{3+} species were detected. The obtained concentrations ratios $[\text{As}^{3+}]/[\text{As}^{5+}]$ in the interval $1 \cdot 10^{-1}$ to $4 \cdot 10^{-2}$ showed to be at least six order of magnitudes greater than those calculated by the theoretical model. However, its suggested that the presence of As^{3+} in surface water of the Velhas and Conceição basins must be less significant than in the Carmo River water.

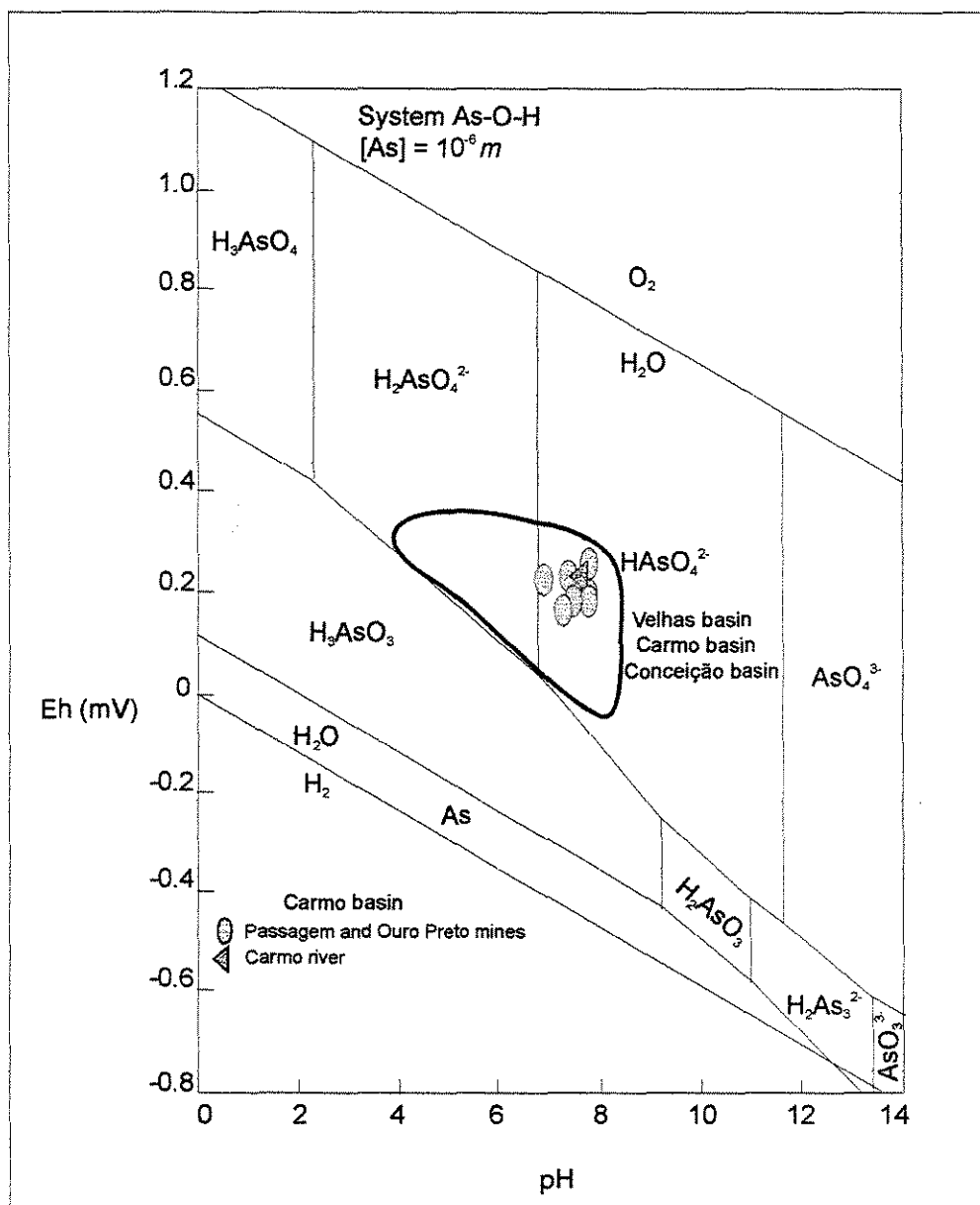


Fig. 2.8 - The As-O-H system as function of pH and Eh according to Vink (1996) for $[As] = 10^{-6} m$ at 25C and 1 bar. The field indicate the Iron Quadrangle waters plot in relation to the stability fields of As-hydroxianions. Bolded symbols are the samples submitted to speciation tests.

Some lixiviation tests were developed for a number of sediment samples. In all basins the most common minerals found in the stream sediment samples were quartz, Fe-oxihydroxides (mainly hematite and goethite), kaolinite as well as minor illite and other minerals not detected by X-ray diffractometry analyses.

Three samples collected from the Velhas River (EGA1, ERV6 and ERV3) with variable metal contents (**Table 2.2**) were preliminarily tested for As by the sequential extraction method developed by Terashima & Taniguchi (1998) which includes the analysis of the exchangeable,

EDTA (carbonate), organic, oxidic, sulfidic, and residual (silicate) fractions. A similar trend of As release was obtained for all samples indicating that most of the As was preferentially bonded to oxihydroxide phases. The As exchange fraction was less than 4% of total As content in the samples which may represent a maximum concentration of 84 mg/kg for the As-richest sediment. A variant of the extraction method TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) developed by the U.S. EPA (Anon 1986) was applied to one sample of mining waste, collected from the Galo tailings pile (EGA1S, Fig. 2.2), one from the Queirós creek (ERQ1) and three sediment samples from the Carmo River (ERC2, ERC5, ERC6). The As release during the weak acid attack reached 1 to 4% (2 to 196 mg/kg) of the original total As content of the samples. These results are quite similar to those obtained in the sequential extraction experiments.

2.3.3 Arsenic mobility related to ore deposit weathering

Arsenic occurs in the Iron Quadrangle primary gold ores mainly in arsenopyrite and arseniferous pyrite. Ore petrographical studies from the Morro Velho, Raposos and Cuiabá gold mines (Fig. 2.2) reveal the presence of major amounts of pyrite and, to a lesser degree, of arsenopyrite and pyrrhotite. Arsenic is present as an impurity in these pyrite rich-ores with concentrations up to 2 wt-%. The auriferous ores of the São Bento mine contain significant amounts of arsenopyrite which also is the major phase in sulfide ores of the Passagem and Chico Rei mines.

In all those ore deposits, both sulfides and arsenides undergo oxidation during weathering. This is responsible for the partial release of As into the environment as dissolved arsenate and arsenite species and explains the elevated As concentrations found in some water samples (EPM1 and EOP1 in the Passagem-Ouro Preto mines), while some As is precipitated in newly formed minerals or adsorbed onto other phases. This latter phenomenon was studied in several samples collected from the oxidation zones of the ore deposits using an EDS microanalyser coupled to a scanning electronic microscope. At least two As-retention mechanisms were identified. At the Passagem and Ouro Preto mines, the As is retained through precipitation of secondary phases as scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and goethite, the latter containing up to 8 wt-% As (Fig. 2.9 and 2.10). On the other hand, in a more advanced stage of weathering, mixtures of iron oxides and hydroxides (Fig. 2.11) including remains of magnetite and hematite are formed. In a sample collected from the oxidation zone of the Raposos gold deposit, the Fe-rich material yielded As above $10,000 \text{ mg kg}^{-1}$ – well above the detection limit of the equipment (SEM-EDS).

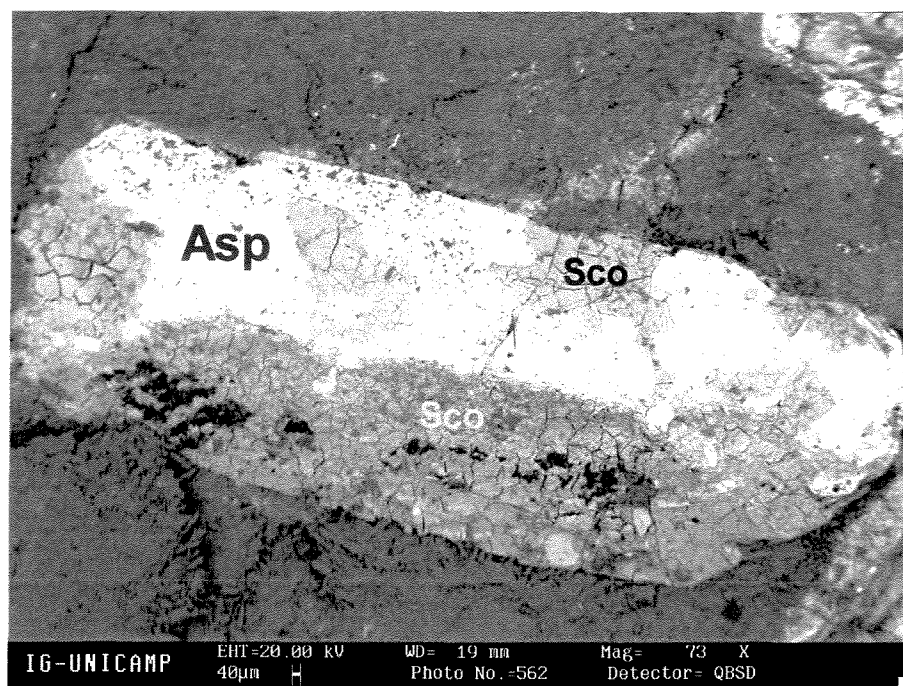


Fig. 2.9 - Electronic backscattered image of an arsenopyrite grain partially transformed to scorodite in the oxidation zone of the Passagem gold mine.

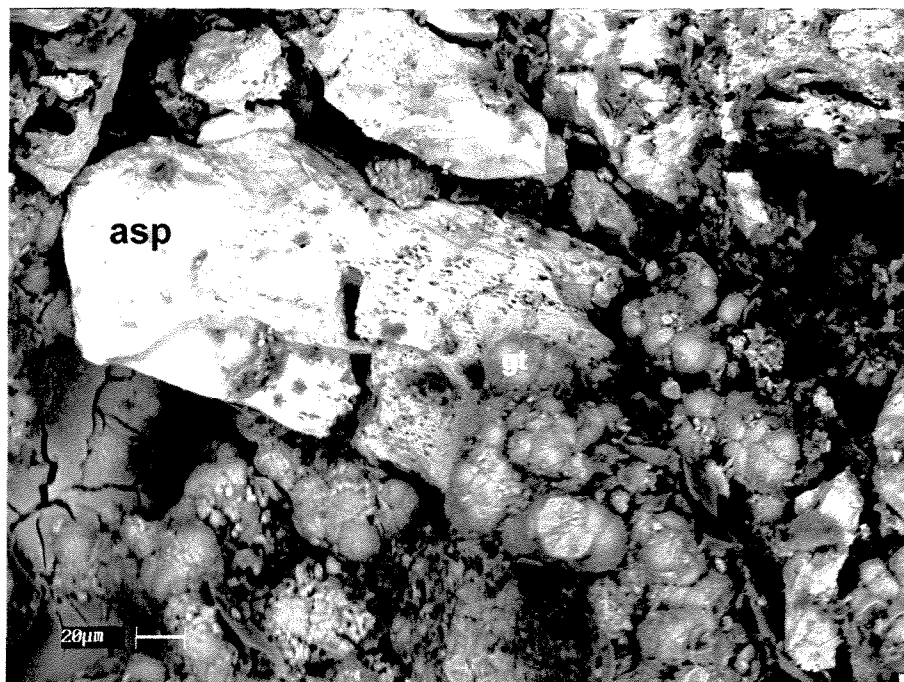


Fig. 2.10 - Electronic backscattered image of an arsenopyrite grain partially oxidized coexisting with arsenic-bearing goethite in the Chico Rei mine.

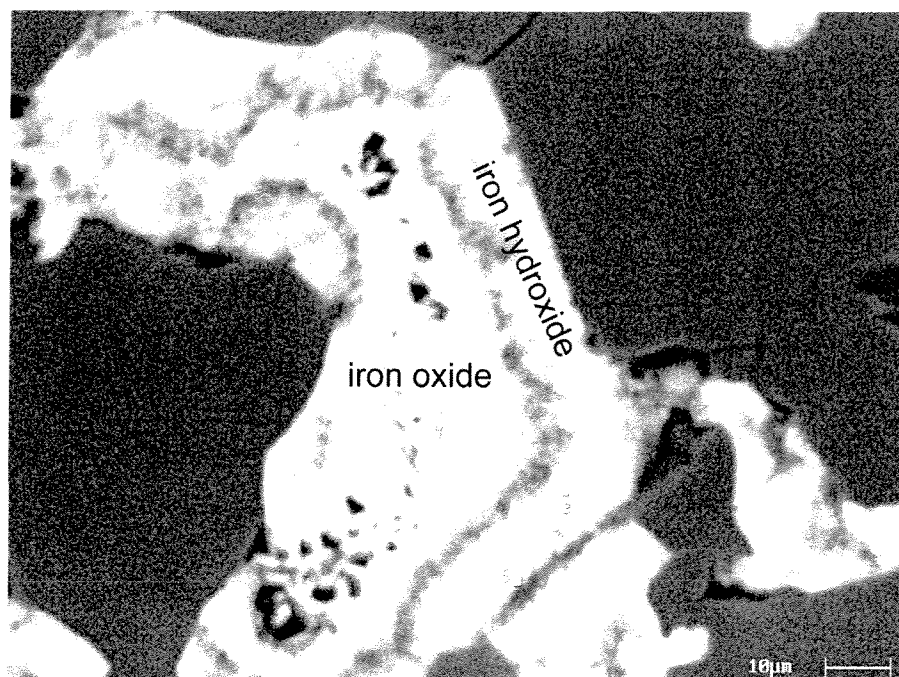


Fig. 2.11 - Electronic backscattered image of arsenic-bearing iron oxide and iron hydroxide in the oxidation zone of the Raposos gold mine.

2.4 Discussions

In Archean greenstone belts hosting mesothermal gold deposits, the enrichment of the rocks with As and other elements such as Ag, Sb, B, and to a lesser extent Cu, Pb, and Zn, is a common geochemical feature, as observed in the Rio das Velhas Supergroup. In the Iron Quadrangle, As contents up to 4,800 mg/kg were found in gold deposits hosted by iron formations (BIF) of the Nova Lima Group, exceeding to about 40 times the average As concentration in non-mineralized iron formations (Raposo & Ladeira 1995). These rocks generate soils enriched in arsenic and other metals and give rise to natural geochemical anomalies similar to those found, for instance, in Ghana (Africa) and in the Barents region (northern Europe) where natural As anomalies were revealed in soils in the vicinity of gold mineralizations (Bowell 1994; Reimann *et al.* 1998). In the case of some places in the Iron Quadrangle, the soils contamination was enhanced by anthropogenic activities. In the Nova Lima district, As concentrations exceeding 2,000 mg/kg were determined by Rawlins *et al.* (1997) in the Galo Hill soil where an industrial plant has processed the local mining waste for As_2O_3 production until its closure in 1976. There are also indications about As oxide production in the Passagem mine until the first decades of the last century. An attempt to integrate the sediment geochemical data

generated in this study with results obtained in previous studies, particularly to the CPRM geochemical survey reported by Oliveira *et al.* (1979), is shown in **Fig. 2.12**. The As concentrations in stream sediments have arbitrarily been grouped in four classes in order to clarify the widespread distribution of As in sediments collected even in upland regions, mainly dominated by meta-sedimentary rocks of the Minas Supergroup, where large gold deposits are not known. It is clearly indicated that the Iron Quadrangle is the largest geochemical As anomaly so far described in Brazil. The highest As concentrations in sediments are found in the vicinity of the largest gold mines of the Nova Lima, Passagem-Ouro Preto and Santa Bárbara districts which have been the focus of the present study. Thus, it is well demonstrated the close relationships between the contamination of river sediments and the secular gold production in the Iron Quadrangle.

Currently, the main sources of As contamination, local and regional, are anthropogenic in origin and related to environmental heritage (contaminated soil, old tailings piles, old mines), as well as to the presence of contaminated sediments in the water courses. Despite the fact that the current ore beneficiation procedures of the main active mines in the Iron Quadrangle take place in accordance with present environmental regulations, the occurrence of a number of point pollution sources for As, as indicated in this study, implicates potential risks both for the environment and for public health.

Locally, both surface and groundwater are under risk of As contamination due to the weathering of As-rich rocks and ore deposits, percolation of tailings and ore piles, interaction with river sediments extremely rich in As, etc.. Due to the widespread distribution of closed mines and As-bearing gold occurrences in the Iron Quadrangle (**Fig. 2.12**) special attention to groundwater quality should be mandatory in the region. However, a detailed investigation of aquifers in the Iron Quadrangle was not included in this study.

On the other hand, it can be observed that the rivers of the Iron Quadrangle are periodically subjected to flooding during the rainy season, when the deposition of fine As-rich suspended material is likely to occur in large lowlands, currently being used for agriculture. This suggests the probable introduction of As into biota and food chain. In situ bacterial re-working of sediments and exposed tailings piles may also contribute to a reduction of As^{5+} to As^{3+} , thus turning the As more mobile for percolating solutions, groundwater and surface drainage (see Ahmann *et al.* 1994) for anoxic sediments and Davis *et al.* 1996) for industrial waste).

Weathering of ore deposits is another important process that may seriously contribute to As release to the environment in the Iron Quadrangle. Particularly, the weathering of arsenopyrite and pyrite is being followed by formation of new As-bearing minerals, As adsorption onto surfaces of other minerals or solubilization in aqueous media as observed in the Passagem and other mines. The oxidation products formed at arsenopyrite surface includes As^{3+} and As^{5+} hydroxianions, which can be readily leached by diluted solution (Nesbitt *et al.* 1995). Below pH 4 and oxidizing conditions, precipitation of scorodite from As^{5+} and Fe^{3+} oxianions reaction may occur (Dove & Rimdstidt 1985), whereas at pH >4 the incongruent solubilization of scorodite is likely to take place yielding goethite, Fe-oxihydroxide and H_2AsO_4^- as products (Dove & Rimdstidt 1985; Krause & Ettel 1988; Robins 1987). The amount of As bonded to goethite can be as high as 8% as previously described in the oxidation zone of the Chico Rei ore deposit.

It is well known that the oxidation of sulfides generates acid drainage in many mining areas. Due to the extensive carbonate alteration in the ore deposits of this study, these acid solutions have been buffered effectively. In the Passagem and other gold mines in the Ouro Preto region, the pH values are above 7.5. At these conditions, a release of adsorbed As oxianions is likely to occur considering that the characteristic zero point of charge (pH_{zpc}) is 8 for Fe-oxihydroxides (Dzombak & Morel 1990) and 6-7 for goethite (Smith 1999).

It is expected that the oxidation of arsenopyrite promotes the release of As^{3+} and As^{5+} hydroxianions into solution while part of As^{5+} is retained by precipitation of iron arsenate (scorodite) as demonstrated at the Passagem and Chico Rei mines, or by adsorption onto or co-precipitation with Fe-Mn oxihydroxides, as observed in the oxidation zone of the Raposos, Passagem and Chico Rei mines. Finally, the carbonate induced pH increase of mine drainage favor a solubilization of scorodite as well as the As desorption from goethite which may contribute to As contamination of underground and surface water.

Point pollution sources for As are represented by the old and present tailings reservoirs in the Iron Quadrangle. The Galo tailings piles disposed along the Cardoso creek (Nova Lima district) contain arsenolite, As-bearing Fe-oxihydroxides and, probably, amorphous Fe-arsenate, along with Ca and Mg sulfates, gibbsite and epsomite, like the mineral assemblage found in the Passagem mine oxidation zone. Similarly, percolating solutions with pH >7 promote the solubilization of adsorbed As and of arsenolite. The latter occurs at any pH-Eh conditions, whenever in contact with solutions in which the activity of H_3AsO_3 is less than $10^{-0.8} m$ (Vink

1996). Solubilization of As combined with the erosion of the tailings pile give rise to the highest known As concentrations found in water and sediment samples in the Velhas River basin.

Despite the high As contents in stream sediments and the occurrence of sulfides in samples from the Carmo River, the presence of As-minerals could not be detected by X-ray diffractometry. Adsorption of As onto surfaces of goethite, hematite and kaolinite grains commonly found in the sediments must be the most likely mode of As occurrence. However, since the zero point charge (pH_{pzc}) for these minerals are 6-7, 4-7 and $\text{pH}_{\text{pzc}} > 4.6$, respectively, As adsorption onto goethite and hematite is favored by the current pH conditions (6-8) of surface water in the Iron Quadrangle. This preference for oxihydroxides phases has been confirmed by the sequential extraction and leaching experiments reported above. The bioavailability of As in sediments, i.e. the weakly adsorbed As in sediment fraction $< 63 \mu\text{m}$, was estimated to be less than 4% of total As content, which can be of great concern where some As-rich sediments are found specially in the vicinity of mines.

The Carmo River receives the As-rich water that percolates the Passagem and other gold deposits in the Ouro Preto area. It seems, however, that the volume of mine groundwater reaching the main river can not explain the high As contents found in surface water. Additional release of As from the highly contaminated sediments into water is likely to be another relevant process both in the Carmo and Velhas river where great amounts of mining waste have been discharged in the past.

Contamination of groundwater in the mining areas might be due to oscillation of water table and exposition of sulfide ore to oxidation. Partial solubilization of As reminds here the geogenic process previously described for the aquifer hosted by sulfide bearing sandstone in Wisconsin, USA, by Schreiber *et al.* (2000). An estimation of $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ratios in water is of particular importance since the toxicity of As^{3+} is known to be many orders of magnitude greater than of As^{5+} . The characterization of arsenic species is also mandatory for the success of water treatment since As removal from water is dependent of the As oxidation state (Kim and Nriagu 2000; USEPA 2000b). As^{5+} hydroxianions are partially consumed during the formation of scorodite and other sulfo-arsenates. Additionally, As^{5+} hydroxianions are easier adsorbed onto goethite and clay minerals surfaces than As^{3+} hydroxianions (Bowell 1994; Ladeira & Ciminelli 2000). That may lead to a partial As^{3+} enrichment via percolating water at the Passagem and Chico Rei mines even under incompatible pH-Eh conditions. Hence, the $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ratios found

for these groundwaters and for surface water of the Carmo River in the range of 1.10^{-1} to 4.10^{-2} have shown to be much higher than those calculated by the PHREEQC geochemical model (10^{-7} to 10^{-12}). The contrasting results between experimental and theoretic $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ values can be attributed to: (i) the slow kinetics of redox transformations involving As in natural waters (Daus *et al.* 2000), i.e. chemical equilibrium was not achieved in these waters; and, (ii) the selective retention of arsenate hydroxianions at solid phases in relation to As^{3+} , as explained above. Since the PHREEQC program works with solutions at equilibrium, the observed discrepancy is not surprising, but at the same time suggests that the use of modeling programs to environmental approach has to be done with care, and need to be supported by analytical work.

2.5 Conclusions

Summarizing the main conclusions arisen from this study, it is worth to recall that the Iron Quadrangle comprises an extensive natural anomaly of arsenic related to the occurrence of mesothermal gold deposits hosted in the Rio das Velhas greenstone belt. Weathering of the As-rich rocks and of ore deposits bring about the release of this element into soils, sediments, groundwater and surface drainages. It is estimated that during the three centuries of gold mining production in the Iron Quadrangle, at least 390,000 t of arsenic were discharged into the drainage system.

Currently, the main sources of arsenic contamination, local and regional, are anthropogenic in origin and related to environmental heritage (contaminated soils, old tailings piles, old mines), as well as to the sediments present in the water courses, all these sources resulting from ancient mining activities in the region.

Potential environmental hazards in the Iron Quadrangle are related to contamination due to failure of tailings dams, erosion of As contaminated soils, use of poisoned soils for agriculture, housing and leisure, and use of As-contaminated water for domestic use and irrigation. The already proved presence of arsenic in children urine's shows that human exposure to As is real and a human monitoring program should be assured to the whole region.

The main recommendation arisen from this study is that it is necessary to carry out an inventory of the point-pollution sources in the region to give guidance to the local population about potential hazards of certain habits and to implement low cost programs of environmental mitigation and countermeasures. Since the toxic effects of arsenic can take many years to become apparent and the conventional treatment of water is not designed for removal of dissolved

arsenic, a broader geochemical monitoring of water quality in the region must be carried out including the determination of arsenic species dissolved in water and the arsenic bioavailability in soils and sediments.

Acknowledgments

The present study was carried out with the financial support of the Brazilian agency Fapesp (doctoral scholarship 97/14446-6 and research grant 96/7839-9). The authors are grateful to the staff of the Analytical Geochemistry multiusers laboratory (Fapesp 97/10885-5) at Unicamp and of the SEM multiusers laboratory at Unicamp (Fapesp 95/6401-7). This project has also been benefited by the analytical data provided by the geochemical laboratories of the British Geological Survey (Keyworth, Nottingham, UK) and of Heidelberg University, Germany.

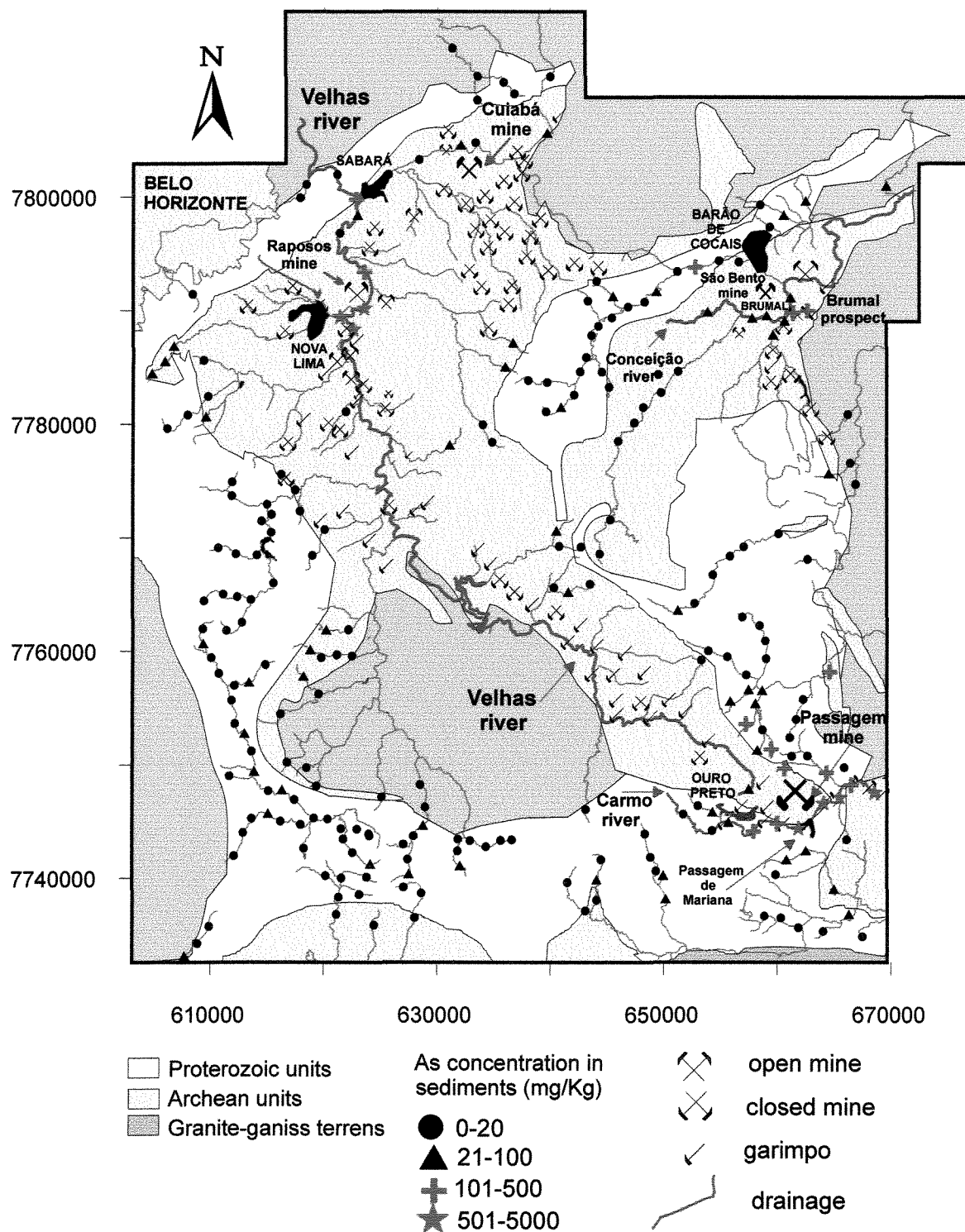


Figure 2.12: The arsenic distribution in Iron Quadrangle drainage sediments. The arsenic data utilized in the map were compiled from Oliveira et al. (1979), a gold prospect work in Iron Quadrangle region, from Eleutério (1997) for Carmo river basin, and from this work (Velhas, Carmo and Conceição basins).

2.6 References

- Abreu, A.S.; Diniz, H.D.; Prado, M.G.B. & Santos, S.P.. 1988. Mina de Ouro de São Bento, Santa Bárbara, Minas Gerais, In: C.Schobbenhaus; C.E.S Coelho (eds) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CVRD, v.3, p. 393-411.
- Ahmann, D.; Roberts, A.L.; Krumholz, L.R.; Morel, F.M.M. 1994. Microbe grows by reducing arsenic. *Nature*, **371**: 750.
- Anon. 1986 Apendix I to part 268 [40-CFR] – Toxicity characteristic Leaching Procedure (TLCP), Federal Register, 51, 40643-40650.
- Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Rawllins, B.G.; Matchullat, J. 2000. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **30** (3):554-557.
- Bowell, R.J. 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, **9**:279-286.
- Cavalcanti, J.A.D. 1999. *Mineralização aurífera de Lajes-Antônio Dias, Ouro Preto – MG. Contrôles Lito-estratigráficos e estruturais*. Inst. de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de Mestrado, 108 p.
- Clifford, D. and Z. Zhang. 1994. Arsenic Chemistry and Speciation. American Water Works Association Annual Conference. New York, NY. June 19-23.
- CONAMA. 1986. Resolução CONAMA n ° 20, de junho de 1986 – Resolução do CONAMA – 1984/86, Brasília: SEMA, 92p.
- Daus, B.; Mattusch, J.; Paschke, A.; Wennrich, R.; Weiss, H. 2000. Kinetics of the arsenite oxidation in seepage water from a tin mill tailings pond. *Talanta*, **51**(6): 1087 – 1095
- Davis, A.; Ruby, M.V.; Bloom, M.; Schoof, R.; Freeman, G.; Bergstrom, P.D. 1996. Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environmental Science Technology*, **33**(2): 392-399.
- Dorr II, J. V. N. 1969. *Physiographic, stratigraphic and structural development of the QF, Brazil*. Washington, DNPM/USGS. 109p. (Prof. Paper 641-A).
- Dove, P.M.; Rimstidt, J.D. 1985. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, **70**:838-844.
- Drever, J.I. 1997. *The Geochemistry of Natural Waters – surface and groundwater environments*. 3rd ed. New Jersey, Prentice Hall, 438 p..
- Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. 1st ed. New York, John Wiley and Sons, 393p.
- Eleuterio, L 1997. *Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da bacia do rio Doce, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo*. Depto. de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de mestrado, 163p.
- Irgolic, K. 1994. Determination of total arsenic and arsenic compounds in drinking water. in: W.R. Chappell, C.O. Abernathy and C.R. Cothorn (eds): *Arsenic Exposure and health*, Science and Technology Letters, Northwood, England., pp. 51-60.
- Kim, M.; Nriagu, J. 2000. – Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *The Science of Total Environment*, **247**:71-79.

- Krause, E.; Ettel, V.A. 1988. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: new data and further discussion. *American Mineralogist*, **73**: 850-854.
- Ladeira, A.C.Q.; Ciminelli, V., 2000. Mobility of As(III) and As(V) in soils. In Courtney Young (ed.), *Minor elements 2000: processing and environmental aspects of As, Sb, Se, Te and Bi*. Littleton, SME, p.191-198.
- Matschullat, J.; Borba, R.P.; Deschamps, E.; Figueiredo, B.F.; Gabrio, T.; Schwenk, M. 2000. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, **15**: 181-190.
- Nesbitt, H.W.; Muir, I.J. & Pratt, A.R. 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(9): 1773-1786.
- Nickson, R.T.; McArthur, J.M.; Ravenscroft, P.; Burgess, W.G.; Ahmed, K.M. 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, **15**:403-413.
- Oliveira, F. R. 1998. *Contribuição ao estudo da geologia estrutural e da gênese do depósito aurífero de Passagem de Mariana-M.G.* Inst. de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Dissertação de Mestrado, 127 p.
- Oliveira, J.J.C.; Ribeiro, J.H.; Souza, Oki, S.; Barros, J.R.R. 1979. *Projeto Geoquímica do Quadrilátero Ferrífero: Levantamento orientativo e regional, Relatório Final, V. I.* Belo Horizonte, CPRM, 133p.
- Parkhurst, D.I.; Appelo, C.A.J. 1999. *User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep., 99-4259.
- Rawlins, B.G.; Williams, T.M.; Breward, N.; Ferpozzi, L.; Figueiredo, B.F.; Borba, R.P. 1997. Preliminary investigation of mining-related arsenic contamination in the provinces of Mendoza and San Juan (Argentina) and Minas Gerais State (Brazil). British Geological Survey. Technical Report WC /97/60, 25pp.
- Raposo, F.O. & Ladeira, E. 1995. Padrões de terras-raras de algumas formações ferríferas arqueanas do QF. *A Terra em Revista*, **1**(0): 19-23.
- Reimann, C.; Ayrás, M.; Chekushin, V.; Bogatyrev, I.; Boyd, R.; Caritat, P. de; Dutter, R.; Finne, T.E.; Halleraker, J.H.; Jaeger, O.; Kashulina, G.; Letho, O.; Niskavaara, H.; Pavlov, V.; Raisänen, M.L.; Strand, T.; Volden, T. 1998. *Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region*. Geological Survey of Norway, 745p.
- Ribeiro-Rodrigues, L.C. 1998. *Gold mineralization in Archean banded iron-formation of the QF, Minas Gerais, Brazil – The Cuiabá Mine*. RTWH Aachen, Aachen. Philosophy Thesis, 262p.
- Robins, R.G., 1987. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Discussion. *American Mineralogist*, **72**: 842-844.
- Schreiber, M.J.; Simo, J.; Freiberg, P. 2000. Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal*, **8**: 161-176.
- Shraim, A.; Chiswell, B. & Olszowy, H. 1999. Speciation of arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium. *Talanta*, **50**: 1109-1127.
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. 2002 A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters Source and behaviour of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**: 517-568
- Smedley, P.L.; Nicolli, H.B.; Macdonald, D.M.J.; Barros, A.J.; Tullio, J.O. 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, **17**: 259 –284.

- Smith, K.S., 1999. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. . In G.S. Plumlee, M.J. Logsdon, (eds.) *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues*. Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, V. 6A: 161-182.
- Terashima, S.; Taniguchi, M. 1998 Mineralogical associations of arsenic and antimony in thirty five geochemical reference materials by sequential extraction with hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 22(1): 103-112.
- USEPA 2000a. National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. Federal Register, Vol. 65, No. 121, June 22, 2000; p.38888-38983.
- USEPA 2000b. Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water. EPA 815-R-00-028.
- Welham, N.J.; Malatt, K.A.; Vukcevic, S. 2000. The stability of iron phases of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems – a review. *Minerals Engineering*, 13(8-9):911-931.
- Williams, M. 1997. Mining-related arsenic hazards: Thailand case study. Summary Report. British Geological Survey. Technical Report, WC/97/49, 36 pp.
- Vial, D. S. 1988. Mina de ouro de Cuiabá, QF, Minas Gerais,. In: C.Schobbenhaus; C.E.S Coelho (eds) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CVRD,v.3, p. 413-419.
- Vieira, F.W.R. 1988. Processos epigenéticos de formação dos depósitos auríferos e zonas de alteração hidrotermal do Grupo Nova Lima, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 35, Belém, *Anais*, 1: 76-87.
- Vieira, F.W.R. 1991. Textures and processes of hydrothermal alteration and mineralization in the Nova Lima Group, Minas Gerais,Brasil. In E.A.Ladeira (ed.), *BRAZIL GOLD'91*:Rotterdam, Balkena, p. 319-325.
- Vink, B.W. 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-ph diagrams. *Chemical Geology*, 130: 21-30.

Table 2.1: Water chemical composition of Velhas river basin

		EGA1		ERQ1		ERV1		ERV2		ERV3	ERV4	ERV5	ERV6	ESAB1
	DL	w	s	w	s	w	s	w	s	w	w	w	w	w
pH		6,3	7,5	6,7	7,6	6,6	7,9	6,6	7,9	6,2	7,2	6,4	6,7	7
Eh (mV)		85	115	112	185	190	230	190	126	210	214	212	225	177
cond (µS/cm)		184	151	2140	1400	124	90	83	70	65	130	116	128	98
T (°C)		18	20	20	21	19	18,8	18,3	18,5	18	19,2	19,5	20	19,7
Ca	0.05	13	11	381	256	14	9	8	6	7	15	7	14	9
Mg	0.3	6	5	46	45	4	3	3	3	3	5	2	5	4
Na	0.1	8	7	70	38	4	4	3	3	2	4	3	3	5
K	0.1	2	3	10	8	1	1	1	0,7	0,6	1	0,8	0,8	1
HCO ₃		74	33	12	15	35	18	35	17	31	31	39	31	35
Cl	0.1	2	8	2	5	16	1	2	1	5	7	1	2	2
SO ₄	0.2	26	16	1046	758	63	16	8	7	3	6	1	28	20
NO ₃	0.2	1	2	9	13	12	1	1	1	1	7	1	8	2
F	0.005	0	0,2	0,1	1	0	0,1	0,1	0,1	0	0	1	0	0
PO ₄	0.05	0,1	0,2	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0,1	1	0,1	0,1
Mn	0.001	0,4	0,4	0,9	1,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0
Fe	0.006	0,5	0,7	0,1	0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0	0	0,1	0,2
As _{Total}	0.8	349	160	112	39	64	12	50	13	3	34	34	0	4

concentrations in mg/L, except for As in µg/L. DL – Detection limits.

Table 2.2: Chemical composition of Velhas basin sediments.

		ERV3		EGA1		ERV2		ERQ1		ERV1		ERV5		ERV6	ESAB1		ERV4	
		w	s	w	s	w	s	w	s	w	s	w	s	w	w	s	w	s
SiO ₂		44	50	55	49	54	47	66	62	51	43	46	55	41	59	58	42	44
TiO ₂		1,1	0,9	0,8	1	1	1	0,7	0,6	1	1	1	0,8	1	1	1	1	1
Al ₂ O ₃		26	23	13	22	22	18	14	11	19	26	22	19	20	12	17	26	26
Fe ₂ O ₃		18	20	16	20	22	20	10	9	17	20	18	16	22	16	24	19	19
MgO		0,8	1,2	1	1	0,8	0,8	0,8	1,2	0,7	0,9	0,8	1,1	0,9	0,7	0,8	0,8	0,9
CaO		0,2	0,2	0,6	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2
Na ₂ O		0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
K ₂ O		4	2	2	2	2	3	2	1	3	4	4	2	3	2	2	4	3
P ₂ O ₅		0,2	0,2	1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,05	0,2	0	0,2	0,2	0,5	0,3	0,1	0,2	0,2
Total		94,5	97,4	90,9	95,9	101,7	91,2	95	84,9	93	94,1	93,4	94,2	89,8	91,1	101,6	94,2	94,5
As	1	34	1143	2113	2830	81	194	1064	1264	103	68	121	190	360	64	47	133	111
Cr	2	250	308	366	640	248	285	397	625	240	299	239	421	308	265	308	274	341
Cu	1	66	63	116	75	57	84	126	69	52	71	70	82	95	54	53	74	72
Mn		3272	2280	848	2261	1844	2168	736	954	2616	583	2920	1620	2600	896	1522	3176	4391
Pb	2	19	32	35	21	19	22	25	9	15	31	19	21	23	18	14	21	32
S	8	403	1077	4159	762	266	842	1290	768	711	403	385	847	1232	1034	365	497	342
Zn	1	99	101	122	98	90	131	63	51	83	126	112	100	164	167	108	113	125

units: oxides - %; elements – mg/kg

Table 2.3: Water chemical composition of Carmo river basin

	ERC1		ERC3		ERC4		ERC5		ERC6		ERC7	
	w	s	w	s	w	s	w	s	w	s	w	s
pH	7,4	7,8	7,5	7,6	6,9	7,4	7,8	7,4	7,4	7,3	7,2	7,4
Eh (mV)	205	186	228	189	172	173	173	202	212	194	240	194
cond ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	570	362	ND	287	284	173	283	193	231	117	227	151
T ($^{\circ}\text{C}$)	20,3	n/a	19	23,2	21	24,5	22,9	29,4	18,5	24,9	24,4	26,7
Ca	15	12	29	11	10	8	5	8	9	7	8	7
Mg	4	4	13	4	4	3	1	3	3	3	3	3
Na	75	49	50	36	23	20	23	18	30	16	35	15
K	3	3	4	2	2	2	1	2	2	2	2	2
HCO ₃	66	47	63	34	47	37	39	28	35	23	35	38
Cl	4	7	5	4	9	3	8	3	5	11	0	3
SO ₄	179	81	6	64	92	35	41	31	59	30	1	27
NO ₃	4	9	8	5	6	2	3	3	5	4	1	4
F	0,3	0,4	0	0,4	0	0,3	0	0,2	0	0,2	0	0,3
PO ₄	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0,2	0
Mn	0,8	0,4	6	0,6	1,2	0,3	0,1	0,6	0,4	0,2	0,3	0,1
Fe	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,2	0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
As _{Total}	12	7	22	26	43	32	39	17	24	18	23	11
As (III)	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As (V)	-	-	19,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

concentrations in mg/L, except for As in $\mu\text{g}/\text{L}$.

Table 2.3: (continuation) Water chemical composition of Carmo river basin

	EPM							EOP			
	1		2		3	4	5	1	2	3	4
	w	S	w	s	w	w	w	w	w	w	w
pH	7,7	7,7	7,7	8	7,2	7,4	7,9	7,3	6,96	5,56	6
Eh (mV)	189	128	180	158	160	180	170	230	281	315	130
Cond ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	372	430	240	253	180	371	490	70	17	51	15
T ($^{\circ}\text{C}$)	20,6	22	19	23,1	21,0	20,0	19	19,0	15,3	15	18
Ca	41	40	24	22	21	47	51	6	2	3	2
Mg	22	23	14	12	14	30	32	4	1	2	1
Na	2	4	6	2	0,5	3	4	0,5	0,6	2	0,2
K	3	10	3	3	1	1	6	1	0,4	1	0,2
HCO_3	121	90	94	55	74	234	381	12	8	4	12
Cl	11	5	5	2	1	4	3	3	1	4	1
SO_4	52	70	42	33	38	10	10	19	2	10	1
NO_3	4	9	3	2	1	0,3	0,1	3	2	5	1
F	0,1	0,3	0	0,2	0,1	0,1	0	0	0	0	0
PO_4	0,1	0	0,1	0	0	0		0,2			
Mn	0	0	0	0	0,01	0,01	0	0,2	0	0	0
Fe	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0	0,1	0	0	0
As_{Total}	830	757	1760	1932	2980	4	20	260	24	32	12
As (III)	35	-	59	-	86	1	-	12	-	-	-
As (V)	795	-	1701	-	2894	3	-	248	-	-	-

concentrations in mg/L, except for As in $\mu\text{g}/\text{L}$. EPM1: 1 – Adit; 2-Lake; 3-água gotejante do veio mineralizado; 4-água gotejante do teto; 5-água escorrendo pela da parede da mina. EOP1: 1-Mina do Chico Rei; 2-Mina Quartzito; 3-Mina Scliar; 4 - Mina Lajes

Table 2.4: Chemical composition of Carmo basin sediments.

	ERC1		ERC2		ERC3		ERC4		ERC5		ERC7		ERC6	
	w	s	w	s	w	s	w	s	w	s	w	s	w	s
SiO ₂	28	62	32	63	34	74	42	28	28	14	31	45	33	38
TiO ₂	1,6	0,7	1,5	0,8	1,5	0,5	1,4	0,7	1,5	0,6	1,1	1	1	1
Al ₂ O ₃	13	3	17	4	12	4	18	3	30	1	12	2	11	2
Fe ₂ O ₃	28	31	30	30	34	16	23	65	22	83	47	49	45	56
MgO	1	0,2	1	0,2	1	0,5	1	0,3	1	0,2	1	0,2	1	0,2
CaO	0,5	0,2	0,6	0,2	1	0,4	0,4	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1
Na ₂ O	0,04	0,1	0,04	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,04	0	0,3	0,1	0,3	0,1
K ₂ O	2	0,4	2,1	0,5	1,3	0,4	2,7	0,4	3	0,1	1,7	0,3	1,7	0,2
P ₂ O ₅	0,7	0,1	2	0,1	0,5	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
Total	74,8	99,5	87,9	99,7	87	99,7	89,5	99,4	84,9	99,7	94,8	98,7	94,6	99,4
As	161	105	4709	518	1247	858	568	420	862	558	355	457	291	368
Cr	129	72	185	105	262	107	213	118	231	92	230	91	145	102
Cu	57	31	105	30	67	27	59	38	49	36	51	28	42	36
Mn	5600	3500	3864	2520	5216	2556	3992	2468	3	2468	3304	1621	3672	1470
Pb	6	10	36	8	13	8	15	6	4	6	15	5	12	6
S	2586	0	2803	0	3428	800	1997	800	1931	800	540	400	975	400
Zn	131	40	151	44	69	31	63	39	63	38	47	35	44	37

units: oxides - %; elements – mg/kg

Table 2.5: Water chemical composition of Conceição river basin

	EBR1		EBR2		EBR3		EBR4	EBR6		EBR7		EBR8	EBR9	EBR10	EBR11	EBR12	EBR13	EBR14
	w	s	w	s	w	s	w	w	s	w	s	w	w	w	w	w	w	w
pH	6	7	5,7	7	6,6	7,5	6	6	7,5	6	7	5,8	4	4,8	4	6,1	5	6,5
Eh (mV)	130	ND	245	ND	245	ND	230	251	ND	245	ND	280	280	230	250	210	270	255
cond (μS/cm)	43	12	15	10	68	112	21	65	66	89	67	20	220	13	10	41	6	67
T (°C)	15	22	18	23	19	24	19	19	22	16	23	19	17	18	19	18	18	21
Ca	4	2	1	1	6	6	2	6	3	8	2	2	16	0,8	0,2	3	0,2	6
Mg	3	1	1	0,4	3	2	2	3	1	5	1	2	4	1	1	5	0,4	4
Na	2	1	0,2	0,3	1	0,4	0,3	1	0,2	1	0,2	0,2	5	0,4	0,5	1	0,3	2
K	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	10	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2
HCO ₃	35	ND	20	ND	20	ND	20	20	ND	20	ND	20	4	16	8	39	8	51
Cl	0,1	0,5	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	1	0,2	3,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2
SO ₄	1	0,3	0,6	0,3	25	20	1	23	13	33	10	1	95	0,4	0,2	0,5	0,3	2
NO ₃	0,3	ND	1	0,2	1	0,3	0,4	1	ND	1	0,5	0,4	33	2	0,5	1	0,5	1
F	0	0,9	0	0,3	0	0,2	0	0	0,2	0	1	0	0,1	0	0	0	0	0
PO ₄	0,1	ND	0,1	ND	0,1	ND	0,2	0,1	ND	0,1	ND	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Mn	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	1,9	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fe	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
As _{Total}	5	3	3	2	4	8	3	8	8	7	3	2	74	1	1	2	2	3

concentrations in mg/L, except for As in μg/L.

Table 2.6: Chemical composition of Conceição basin sediments.

	EBR2		EBR4	EBR3		EBR6		EBR1		EBR7	
	w	s	w	w	s	w	s	w	s	w	s
SiO ₂	48	53	44	42		44		45	54	35	38
TiO ₂	0,6	1	0,6	0,6		0,7		2	1	1	0,4
Al ₂ O ₃	17	15	6	7		8		17	13	13	13
Fe ₂ O ₃	12	11	36	41		35		16	11	41	59
MgO	6	7	0,4	0,4		0,5		2	5	1	0,4
CaO	0,3	0,3	0,1	0,1		0,1		0,2	0,2	0,1	0,1
Na ₂ O	0,3		0,3	0,4		0,2		0,1	0,2	0,4	
K ₂ O	0,6	1	1	1		1		1	1	2	1
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1		0,2	0,1	0,2	0,1
<i>Total</i>	<i>85,1</i>	<i>88,5</i>	<i>88,6</i>	<i>93,4</i>	<i>0</i>	<i>89,6</i>	<i>0</i>	<i>83,7</i>	<i>85,7</i>	<i>94,1</i>	<i>112</i>
As	54,7	85	29,5	73,2	30	68,1	42	136,5	153	119,6	47
Cr	1152	1153	181	160	40	163	51	530	1120	321	98
Cu	40	47	32	87	41	87	48	73	43	100	47
Mn	656	822	2800	2344		3912		928	2851	3384	2628
Pb	25	12	12	11	7	12	11	18	12	17	
S	220	345	185	220		262		707	364	433	343
Zn	104	73	39	46	27	45	35	125	73	66	48

units: oxides - %; elements – mg/kg

Capítulo 3 - Método quantitativo de análise do As_{Total} e especiação do As inorgânico e modos de preservação de amostras

3.1 Introdução

Em águas naturais, o arsênio está presente na forma de compostos inorgânicos e orgânicos. Os compostos inorgânicos solúveis encontrados nestas águas, onde o arsênio possui as valências +3 e +5, são os ácidos arsenioso (H_3AsO_3) e arsênico (H_3AsO_4) e suas espécies deprotonadas, i.e., $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} (ion arsenato) e $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} (ion arsenito). As espécies orgânicas mais comuns são compostos metilados: ácido monometilarsônico (MMAA), ácido metilarsonioso ($MMAA^{-3+}$), ácido dimetilarsinico (DMA) e ácido dimetilarsinioso (DMA^{-3+}) Cullen & Reimer (1989), Irgolic (1994).

Sob condições de equilíbrio termodinâmico, a espécie inorgânica de As presente na água depende das condições de pH e Eh do meio. Sob condições semelhantes às das águas subterrâneas e superficiais, com $Eh > 100$ mV e pH entre 5-8, podem estar presentes o As^{3+} , na forma de H_3AsO_3 , passando para o As^{5+} , à medida que o meio se torne mais oxidante, como $H_2AsO_4^-$ ou $HAsO_4^{2-}$ (Vink, 1996). Na presença de microorganismos pode ocorrer a biometilação dos oxianions de arsênio levando à formação dos compostos organo-metálicos como ácido metilarsênico ($H_2AsO_3CH_3$) e dimetilarsênico $[(CH_3)_2AsO_2H]$, o que ocorre com frequência em lagos.

A ingestão de água com elevados teores de arsênio tem sido apontada como a principal causa de contaminação humana. A toxicidade das diversas espécies de arsênio decresce na seguinte ordem: compostos de As^{3+} inorgânico > compostos de As^{5+} inorgânico > compostos de As^{3+} orgânico > compostos de As^{5+} orgânico. Em termos de intensidade, o As^{3+} inorgânico é 60 vezes mais tóxico que o As^{5+} inorgânico (Mabuchi *et al.*, 1979), e as espécies inorgânicas de As são 100 vezes mais tóxicas que as espécies orgânicas de As (Thompson, 1993).

Nos rios e nas águas subterrâneas predominam as formas inorgânicas de arsênio. Em águas superficiais é mais comum o As^{5+} (Irgolic, 1994), já em águas subterrâneas o As^{3+} atinge concentrações que podem ser superiores às concentrações de As^{5+} , como ocorre nas águas subterrâneas de Bengala Ocidental, na Índia, que são consumidas por cerca de 30 milhões de pessoas (Chatterjee *et al.*, 1995), e em Taiwan (Hsu *et al.*, 1994), onde águas contaminadas

também são utilizadas para consumo humano. Os compostos de As orgânico são mais comuns em lagos ou em locais poluídos por herbicidas arseníferos ou com elevada atividade biológica (Irgolic, 1994).

Entre os inúmeros métodos existentes para a determinação de As_{Total} em amostras de água, discutidos sumariamente em NRC (1999), foram validados pela EPA (USEPA, 2000a) os métodos de absorção atômica (HG-AAS, GFAAS), emissão atômica (ICP OES) e métodos de espectrometria de massas acoplada à emissão atômica (ICP-MS). No método EPA 1632 (USEPA, 1996) há a padronização dos procedimentos analíticos adotados pela EPA para análise de As_{Total} em amostras de água por HG-AAS.

A determinação de As_{Total} com a utilização da espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) tem sido largamente utilizada em função do baixo custo das análises e do elevado nível de detecção do As nas amostras (Shraim et al, 1999). Neste método analítico, a determinação da concentração de As_{Total} é obtida através da pré-redução das espécies de As para As^{3+} , realizada com a adição na amostra de L-cisteína ou iodeto de potássio. Posteriormente, ocorre a reação do As^{3+} com a solução de borohidreto de sódio para a formação de arsina e leitura da amostra.

Para a avaliação da toxicidade da ingestão de águas contaminadas por As e o tratamento destas águas, o conhecimento da distribuição das espécies de As é imprescindível. Em vários métodos de remoção de As da água o As^{3+} precisa ser previamente oxidado para As^{5+} para que o As possa ser retirado da água. (USEPA, 2000b).

Os métodos utilizados na especiação do As são muitas vezes complexos e trabalhosos, envolvendo etapas de pré-concentração, separação e detecção. Burguera & Burguera (1997) avaliaram que os métodos existentes para a especiação do As não são apropriados para análises de rotina de amostras reais, embora indiquem que alguns métodos como HPLC-HG-AAS, HPLC-ICP e HPLC-ICP-MS podem ser uma boa escolha em termos de sensibilidade, seletividade e facilidade operacional.

Shraim *et al.* (1999) desenvolveram uma técnica de especiação de As por o HG-AAS, sem a necessidade de pré-concentração e separação das espécies por cromatografia (HPLC) ou por trapeamento criogênico. A técnica se baseia na formação seletiva de arsina pelas diferentes espécies de As através da variação do pH, via concentração de HCl, e das concentrações do pré-redutor (L-cisteína) e do redutor ($NaBH_4$) envolvidos na reação de formação de arsina. As

concentrações das quatro espécies mais comuns de As (As^{3+} , As^{5+} , MMA, DMA) de uma amostra são determinadas através de quatro leituras da amostra. Em cada uma destas leituras são adicionadas à amostra quantidades específicas de HCl, NaBH_4 e L-cisteína para a formação de arsina a partir de uma determinada espécie; para cada espécie de As deve ser construída uma curva de calibração para a leitura das amostras.

Os experimentos conduzidos por Shraim *et al.* (1999) e Carrero *et al.* (2001) mostram que, sem a presença do pré-redutor, $[\text{HCl}] = 1 \text{ mol/L}$; $\text{NaBH}_4 = 0,5\%$ (m/v) e concentrações iguais das diferentes espécies de As, a arsina é formada em diferentes concentrações para cada espécie de As, o que resultou na seguinte distribuição dos sinais de absorbância: $\text{As}^{3+} > \text{MMA} > \text{DMA} > \text{As}^{5+}$. Em função desta diferença de intensidade dos sinais de absorbância para as diferentes espécies de As, a leitura de As_{Total} em amostras que contenham, por exemplo, As^{3+} e As^{5+} só será correta se houver o tratamento prévio da amostra com agentes pré-redutores.

Este trabalho propõe um método quantitativo, simples e rápido, de aplicação em programas de monitoramento ambiental, para a análise de As_{Total} inorgânico e determinação das espécies inorgânicas de As por HG-AAS em amostras de águas naturais, sem tratamento ou digestão prévios. O método baseia-se na influência da concentração de As^{3+} nos resultados obtidos em leituras de As em amostras sem tratamento com pré-redutores, com o sistema calibrado com solução padrão de As^{5+} . Outro aspecto abordado neste trabalho foi a manutenção do As^{3+} em amostras de águas naturais ao longo do tempo. A coleta de amostras naturais de água superficial e subterrânea pode resultar em longas etapas de campo e num número elevado de amostras. Entre a coleta das amostras e sua análise pode haver um intervalo de semanas, o que pode causar incertezas quanto a preservação da concentração original das espécies de As.

Procurando-se avaliar esta situação foi monitorada a concentração de As^{3+} em amostras de água natural e sintética preservadas das seguintes maneiras: (i) aciduladas com HCl e refrigeradas a 4°C; (ii) aciduladas com HNO_3 e refrigeradas a 4°C; (iii) refrigeradas a 4°C e (iv) mantidas à temperatura ambiente por um período de 30 dias após a coleta.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Instrumental

Os ensaios foram realizados num espectrômetro de absorção atômica Varian AA 1475, equipado com gerador de hidretos Varian VGA 77 (HG-AAS). No gerador de hidretos foram utilizadas as vazões indicadas pelo fabricante: 1 mL/min para o HCl, 1 mL/min para a solução redutora NaBH_4 e 9 mL/min para a amostra, a menos que seja indicado o contrário. Os experimentos com amostras sintéticas de água foram conduzidos com amostras em duplicata; cada amostra foi lida no mínimo três vezes. As amostras de água natural foram únicas e lidas seis vezes.

3.2.2 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se reagentes p.a. e água ultrapura com resistividade de $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$. A solução de As^{3+} , com 100 mg/L, foi preparada dissolvendo-se 0,06605g de As_2O_3 em 20 mL de solução a 20% de NaOH e neutralizada com 40 mL de solução a 10% de HCl e diluída até 500 mL. No preparo da solução de As^{5+} , com 100 mg/L, foram dissolvidos 0,2082g de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 500 mL de água. Posteriormente, foram feitas as diluições necessárias para as realizações dos ensaios.

A solução de As^{5+} usada na calibração do sistema foi feita a partir da diluição da solução de As (As_2O_5 em H_2O) de 1000mg/L Merck - Tritisol® para espectrômetro de absorção atômica. A solução redutora de borohidreto de sódio a 0,6% (m/v), foi preparada momentos antes de sua utilização, em solução de hidróxido de sódio a 0,5% (m/v).

Amostras de água natural subterrâneas (Tabela 3.1), usadas nos experimentos, foram coletadas na região da bacia do rio do Carmo, no Quadrilátero Ferrífero, onde há contaminação natural e antropogênica por As relacionada com a mineração secular de ouro (Borba *et al.*, 2000, 2001). Em cada ponto de coleta foram medidos *in situ* o pH, Eh, a condutividade e a temperatura, e coletadas amostras de água filtradas e não filtradas. Em cada local de amostragem foram coletadas sete amostras de água, das quais seis foram filtradas através de uma membrana de acetato de celulose de $0,45\mu\text{m}$ (Millipore®) e colocadas em mini-tubos de centrifuga de 50 mL, esterilizados. Três das amostras foram mantidas ao natural para análise dos ânions e para especiação de As, outras duas foram aciduladas com 0,2% de HNO_3 , para análise dos cátions e especiação de As, e uma foi acidulada com 0,2% de HCl para especiação de As. Estas amostras

filtradas tiveram seus cátions determinados por ICP OES no Instituto de Química da Unicamp e seus ânions por cromatografia de íons no CEPAS/IGC/USP. A amostra não filtrada, de 500 mL foi utilizada para a determinação da alcalinidade do bicarbonato por titulação, usando ácido sulfúrico (0,16 N) e indicador verde de bromocresol. As amostras para os ensaios químicos de preservação de As^{3+} foram conservadas de 4 modos: (i) aciduladas com HCl e refrigeradas a 4°C, (ii) aciduladas com HNO_3 e refrigeradas a 4°C, (iii) refrigeradas a 4°C e (iv) mantidas a 22°C.

Tabela 3.1: Composições químicas das amostras de água naturais

	adit	lago	sind	Chico Rei
pH	7,7	7,7	7,2	7,3
Eh (mV)	189	180	160	230
cond ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	372	240	180	70
T (°C)	20,6	19	21,0	19,0
Ca	41	24	21	6
Mg	22	14	14	4
Na	2	6	0,5	0,5
K	3	3	1	1
HCO_3	121	94	74	12
Cl	11	5	1	3
SO_4	52	42	38	19
NO_3	4	3	1	3
F	0,1	0	0,1	0
PO_4	0,1	0,1	0	0,2
Mn	0	0	0,01	0,2
Fe	<0,1	<0,1	0,1	0,1

Concentrações em mg/L. Os íons interferentes na geração de hidretos Ag, Co, Ni, Cu e Pt (Smith, 1975) não foram detectados nas amostras.

Com o intuito de monitorar como as variáveis de tempo (entre a amostragem e a análise), preservação, armazenamento e transporte das amostras poderiam afetar na distribuição das espécies de As, foram adicionadas quantidades conhecidas de As^{5+} e As^{3+} em amostras de água mineral (AM) e água desionizada (ADI) no campo, para posterior monitoramento em laboratório.

As amostras sintéticas usadas no experimento foram de quatro tipos diferentes: (i) água desionizada (ADI); (ii) água mineral (AM) com composição química conhecida, (iii) solução de As^{5+} da MERCK diluída em água desionizada; (As_2O_5 em água); (iv) amostra de água desionizada para controle. Para cada tipo de amostra foram criados dois conjuntos: um acidulado

com HNO_3 ($\text{pH} < 2$) e outro sem acidulação. A água desionizada e a água mineral foram lidas inicialmente sem qualquer adição de As, não tendo sido detectado este elemento. Em seguida foram feitas adições de As^{5+} para que as amostras ADI e AM possuísem concentrações de $[\text{As}^{5+}] = 5$ e $10 \mu\text{g/L}$, enquanto que a solução MERCK foi diluída à $5 \mu\text{g/L}$ de As^{5+} . Estas amostras foram então novamente analisadas, tendo seus teores de As^{5+} determinados. Em seguida foi adicionado um pequeno volume de solução de As^{3+} visando uma concentração final de As^{3+} conhecida (Tabela 3.2). Após cada adição de As as amostras foram medidas. Este procedimento, de adição de solução de As^{3+} em amostras com As^{5+} , foi repetido sucessivamente, assim como a leitura das amostras. Na amostra de água desionizada para controle houve a adição apenas de As^{3+} . Na Tabela 3.2 há um sumário do procedimento executado.

Tabela 3.2: Síntese dos tipos de amostras utilizados e das adições das soluções de As^{5+} e As^{3+} .

Concentração das espécies de As adicionadas ($\mu\text{g/L}$)	Tipo de Amostra			
	ADI	AM	Solução Padrão Merck	ADI (controle)
$[\text{As}]_{\text{inicial}}$	0	0	$1000\text{mg/L } [\text{As}^{5+}]$	0
$[\text{As}^{5+}]$	5	$10 \mu\text{g/L}$	sem adição, diluída a $5 \mu\text{g/L}$	sem adição, $[\text{As}^{5+}] = 0$
$[\text{As}^{3+}]$	0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,375; 0,5; 1; 3	0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,375; 0,5; 1; 2; 3	0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,375; 0,5; 1	0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,375; 0,5; 1; 3; 4; 5
Concentração Final de As = $[\text{As}^{5+}] + [\text{As}^{3+}]$	$5 + [\text{As}^{3+}]_{\text{adicionado}}$	$10 + [\text{As}^{3+}]_{\text{adicionado}}$	$5 + [\text{As}^{3+}]_{\text{adicionado}}$	$[\text{As}^{3+}]_{\text{adicionado}}$

3.3 Métodos

As medidas de As^{3+} foram feitas neste trabalho a partir de modificações do método proposto por Shraim *et al.* (1999), onde a adição do HCl é feita manualmente em cada amostra. Na configuração analítica aqui proposta o sistema HG-AAS é utilizado em seu modo de operação padrão com o HCl sendo adicionado pelo gerador de hidretos. Esta modificação foi feita visando otimizar o processo de leituras e diminuir a possibilidade de erros com o manuseio das amostras. As concentrações do HCl e da solução de NaBH_4 usados no gerador de hidretos foram 4 mol/L e $0,1\%$ respectivamente. O limite de detecção (6σ) para todas as espécies de As e As_{Total} foi de $0,8 \mu\text{g/L}$.

O método de leitura de As^{3+} foi testado através de leituras de amostras contendo as espécies (As^{5+}) e ($As^{5+} + As^{3+}$) em concentrações conhecidas. Na primeira amostra, apenas com $20 \mu g/L$ de As^{5+} , nada foi detectado, na segunda amostra com $As^{5+} + As^{3+}$ foi detectada apenas a concentração de As^{3+} presente na amostra.

O As_{Total} , neste trabalho $As_{Total} = [As^{5+}] + [As^{3+}]$, foi determinado a partir de modificações nas concentrações de reagentes do método proposto por Shraim (1999), que adiciona na amostra o pré-redutor L-cisteína, HCl e $NaBH_4$. A L-cisteína e o HCl foram adicionados diretamente nas amostras de modo que suas concentrações fossem 1% (m/v) e 0,01mol/L, respectivamente, e o tempo de reação antes da amostra ser analisada foi de 50 min. A solução redutora usada no sistema HG-AAS foi de borohidreto de sódio a 0,5% (m/v) de $NaBH_4$ em solução 0,5% (m/v) de NaOH. Construiu-se uma curva de calibração de As^{3+} tratada com L-cisteína e HCl do mesmo modo que as amostras. Devido às condições restritas de acidez do meio para a utilização da L-cisteína, foram utilizadas apenas as amostras de água não acidificadas nestas análises.

A influência do As^{3+} na medida de As_{Total} foi verificada contra uma curva de calibração de As^{5+} (As_2O_5 em H_2O) nas seguintes concentrações finais: 2, 5, 10, 20, 30 $\mu g/L$, sem a adição de pré-redutores. A solução de borohidreto de sódio a 0,6% (m/v) foi preparada em solução de hidróxido de sódio 0,5%, momentos antes de sua utilização.

3.4 Resultados e discussões

3.4.1 Avaliação da $[As^{3+}]$ na leitura padrão de As_{Total}

A influência do As^{3+} em amostras com espécies inorgânicas, sem a etapa de pré-redução, foi estudada utilizando-se amostras de água desionizada (ADI) e água mineral (AM) contendo As^{3+} e $As^{3+} + As^{5+}$, em concentrações conhecidas, e uma curva de calibração preparada a partir de soluções de As^{5+} .

Para as amostras (i) ADI + As^{3+} , (ii) ADI e (iii) AM, onde foram adicionadas quantidades conhecidas de As^{5+} e As^{3+} , as concentrações de $As = (As^{5+} + As^{3+})$ encontradas nas leituras foram superiores à soma das concentrações de As^{5+} e As^{3+} adicionadas (Tabela 3.3 e Figura 3.1). Nas amostras ADI + As^{3+} (Tabela 3.3; Figuras 3.1-D e 3.1-H) observou-se também que os valores de As obtidos foram superiores às concentrações de As^{3+} adicionadas às amostras. Estes resultados também foram observados nas amostras aciduladas.

Os resultados indicam a existência de uma correlação linear entre a concentração de As^{3+} adicionada nas amostras e as concentrações obtidas nas leituras das amostras. Com as amostras ADI+ As^{3+} e ADI+ As^{3+} - Ac foi possível avaliar diretamente o incremento proporcionado pelo As^{3+} contra uma curva de calibração com solução de As^{5+} , pois este tipo de amostra é o que possui as menores possibilidades de interferências na leitura em função da ausência de outros elementos químicos, inclusive do As^{5+} . Os valores de declividade das regressões lineares das amostras ADI+ As^{3+} e ADI+ As^{3+} - Ac foram 5,2 e 5,3, respectivamente. Nos demais tipos de amostras a análise dos dados por regressão linear forneceu declividades entre 5,2 e 6,5 (Tabelas 3.3 e 3.4), com a média da declividade, levando-se em consideração todas as amostras, igual a 5,9 ($\pm 0,6$). O acréscimo proporcionado pela concentração de As^{3+} na leitura de As_{Total} das amostras sem pré-redução e contra uma curva de calibração com solução de As^{5+} , é igual, em média, a $5,9*[As^{3+}]$. As discrepâncias observadas nos valores das declividades das retas das regressões lineares podem estar relacionadas a um efeito de matriz das amostras, a variações experimentais do equipamento e dos procedimentos de manuseio de amostras.

Através da relação entre as concentrações de As^{3+} e de $(As^{5+}+As^{3+})$ obtida nas leituras das amostras propõe-se aqui um método de análise quantitativa da concentração total das espécies inorgânicas de As nas amostras. A análise quantitativa é feita através de duas leituras da amostra, sem a necessidade de adição de pré-redutores, de separações das espécies e de pré-concentrações das amostras. Numa leitura, com o HG-AAS calibrado com solução de As^{3+} , se determina a concentração exata de As^{3+} . Em outra leitura (Leitura $_{(As^{5+}+As^{3+})}$), com o HG-AAS calibrado com solução de As^{5+} , obtém-se a concentração das espécies $(As^{5+}+As^{3+})$ mais o erro embutido devido ao As^{3+} . A concentração de As_{Total} poderá ser obtida através da equação algébrica de correção (Eq. 3.1), e concentração de As^{5+} será obtida por subtração ($[As^{5+}] = [As_{Total}] - [As^{3+}]$).

$$[As_{Total}] = \text{Leitura}_{(As^{5+}+As^{3+})} - 5,9*[As^{3+}] \quad (\text{Equação 3.1})$$

Para se verificar a validade dos resultados obtidos com as amostras sintéticas foram analisadas 3 amostras de água natural. Foram feitas 3 leituras das amostras naturais para a obtenção das concentrações de (i) As^{3+} e (ii) As_{Total} (com as amostras e solução de calibração pré-reduzidas com L-cisteína) e (iii) uma leitura com o HG-AAS calibrado com solução de As^{5+} para se avaliar o erro devido à presença de As^{3+} na amostra. O resultado encontrado para as amostras

naturais confirmaram a relação obtida para as amostras sintéticas (Tabela 3.5). A leitura destas amostras naturais, contra uma curva de calibração com solução de As^{5+} , forneceu um resultado superior ao As_{Total} , sendo a diferença equivalente a um valor entre 4,4 e 5,7 vezes a concentração do As^{3+} presente na amostra (Tabela 3.5). O menor valor encontrado na amostra Chico Rei pode ser decorrente do manuseio ou oscilação do equipamento, uma vez que um aumento ou diminuição de apenas 7 $\mu\text{g/L}$ nas concentrações de $\text{As} = \text{As}^{3+} + \text{As}^{5+}$ da amostra Chico Rei, menos que 4% da concentração total obtida nas leituras (Tabela 3.5), tornariam a diferença 5,3 vezes a concentração de As^{3+} .

Sob as mesmas condições de acidez e concentração de borohidreto de sódio e sem tratamento da amostra com pré-redutor, a formação da arsina depende da forma em que o arsênio se encontra presente na amostras (Le *et al.*,1994; Shraim *et al.*,1999). Dentre as espécies inorgânicas a reação para formação de arsina a partir do As^{3+} é mais eficiente que a reação que ocorre com o As^{5+} . O processo de formação de arsina a partir do As^{5+} sugere que ele tenha primeiro que ser reduzido a As^{3+} para depois formar arsina e a primeira etapa desta reação ocorre de modo mais lento que a segunda etapa da reação (Burguera, Burguera, 1997). Nas leituras de amostras com as espécies As^{5+} e As^{3+} e com o sistema HG-AAS calibrado individualmente para cada espécie, $\text{HCl}=1\text{mol/L}$ e concentração de borohidreto de sódio entre 0,4-0,6%, a absorbância do As^{3+} é superior à do As^{5+} em torno de 200% (Shraim, *et al.*,1999) e 50% (Carrero *et al.*,2001), sendo que a diferença observada se deve a instrumentos e métodos analíticos diferentes. Estes resultados confirmam a eficiência da formação de arsina pelo As^{3+} .

Nos experimentos aqui conduzidos utilizando-se a curva de calibração com solução de As^{5+} , $[\text{HCl}]=1\text{mol/L}$ e $\text{NaBH}_4 = 0,6\% \text{ m/v}$, em concentrações iguais das espécies As^{5+} e As^{3+} , a absorbância do As^{3+} foi entre 440-650% superior à do As^{5+} (Tabelas 3.3 e 3.4). As condições utilizadas estavam ajustadas para a reação de formação de arsina a partir do As^{5+} , cuja reação é mais lenta que a formação de arsina a partir de As^{3+} formando, assim, menos arsina. Este aspecto explica os elevados valores de absorbância encontrados para As^{3+} nas amostras em relação aos valores descritos por Shraim, *et al.*(1999), que usou HG-AAS em configuração semelhante à utilizada neste trabalho.

Tabela 3.3: Resultados obtidos nas leituras das amostras de águas sintéticas (valores médios)

ADI + As ³⁺					ADI acidulada + As ³⁺				
[As ⁵⁺]	[As ³⁺]	[As _{Total}]	Leitura	abs	[As ⁵⁺]	[As ³⁺]	[As _{Total}]	Leitura	Abs
0	0,2	0,2	1,2	0,013	0	0,2	0,2	1,1	0,011
0	0,25	0,25	1,5	0,017	0	0,25	0,25	1,3	0,014
0	0,375	0,375	2,2	0,023	0	0,375	0,375	2	0,021
0	0,5	0,5	3	0,03	0	0,5	0,5	1,1	0,028
0	1	1	6,4	0,061	0	1	1	6,3	0,06
0	3	3	16,2	0,162	0	3	3	16,2	0,162
0	4	4	21,8	0,217	0	4	4	20	0,202
0	5	5	27	0,254	0	5	5	27	0,254
ADI + As ⁵⁺ + As ³⁺					ADI acidulada + As ⁵⁺ + As ³⁺				
[As ⁵⁺]	[As ³⁺]	[As _{Total}]	Leitura	abs	[As ⁵⁺]	[As ³⁺]	[As _{Total}]	Leitura	abs
5	0	5	5,3	0,051	5	0	5	5,3	0,051
5	0,05	5,05	5,7	0,055	5	0,05	5,05	5,8	0,056
5	0,1	5,1	5,7	0,055	5	0,1	5,1	6,3	0,06
5	0,15	5,15	6,1	0,059	5	0,15	5,15	6,5	0,062
5	0,2	5,2	6,3	0,06	5	0,2	5,2	6,9	0,065
5	0,25	5,25	6,8	0,065	5	0,25	5,25	7,3	0,07
5	0,375	5,375	7,7	0,073	5	0,375	5,375	7,8	0,074
5	0,5	5,5	8,3	0,078	5	0,5	5,5	8,9	0,084
5	1	6	10,6	0,1	5	1	6	12	0,114
10	3	13	24,8	0,24	10	3	13	25,5	0,244
Solução Merck (As ⁵⁺) + As ³⁺					Solução Merck (As ⁵⁺) acidulada + As ³⁺				
[As ⁵⁺]	[As ³⁺]	[As _{Total}]	Leitura	abs	[As ⁵⁺]	[As ³⁺]	[As _{Total}]	Leitura	abs
5	0	5	5,1	0,049	5	0	5	4,6	0,045
5	0,05	5,05	5,4	0,051	5	0,05	5,05	5,1	0,049
5	0,1	5,1	5,6	0,053	5	0,1	5,1	5,6	0,054
5	0,15	5,15	5,6	0,053	5	0,15	5,15	5,8	0,056
5	0,2	5,2	6,1	0,059	5	0,2	5,2	6,1	0,058
5	0,25	5,25	6,6	0,063	5	0,25	5,25	6,6	0,063
5	0,375	5,375	7,5	0,071	5	0,375	5,375	7,3	0,07
5	0,5	5,5	8,3	0,078	5	0,5	5,5	8,1	0,076
5	1	6	11,3	0,107	5	1	6	11,3	0,107
AM + As ⁵⁺ + As ³⁺					AM acidulada + As ⁵⁺ + As ³⁺				
[As ⁵⁺]	[As ³⁺]	[As _{Total}]	Leitura	abs	[As ⁵⁺]	[As ³⁺]	[As _{Total}]	Leitura	abs
10	0	10	10,1	0,093	10	0	10	10,1	0,093
10	0,25	10,25	12,7	0,116	10	0,25	10,25	11,9	0,109
10	0,5	10,5	14,1	0,128	10	0,5	10,5	13,3	0,121
10	0,75	10,75	15,7	0,143	10	0,75	10,75	15,1	0,137
10	1	11	16,7	0,152	10	1	11	16,7	0,152
10	2	12	23	0,206	10	2	12	21,7	0,196
10	3	13	26,5	0,251	10	3	13	24,1	0,234

Legenda: [As⁵⁺] e [As³⁺] – concentrações de As⁵⁺ e As³⁺ adicionados às amostras; [As_{Total}] = [As⁵⁺] + [As³⁺]; Leitura: valor encontrado na leitura da amostra pelo sistema HG-AAS; abs: absorvância; concentrações em µg/L.

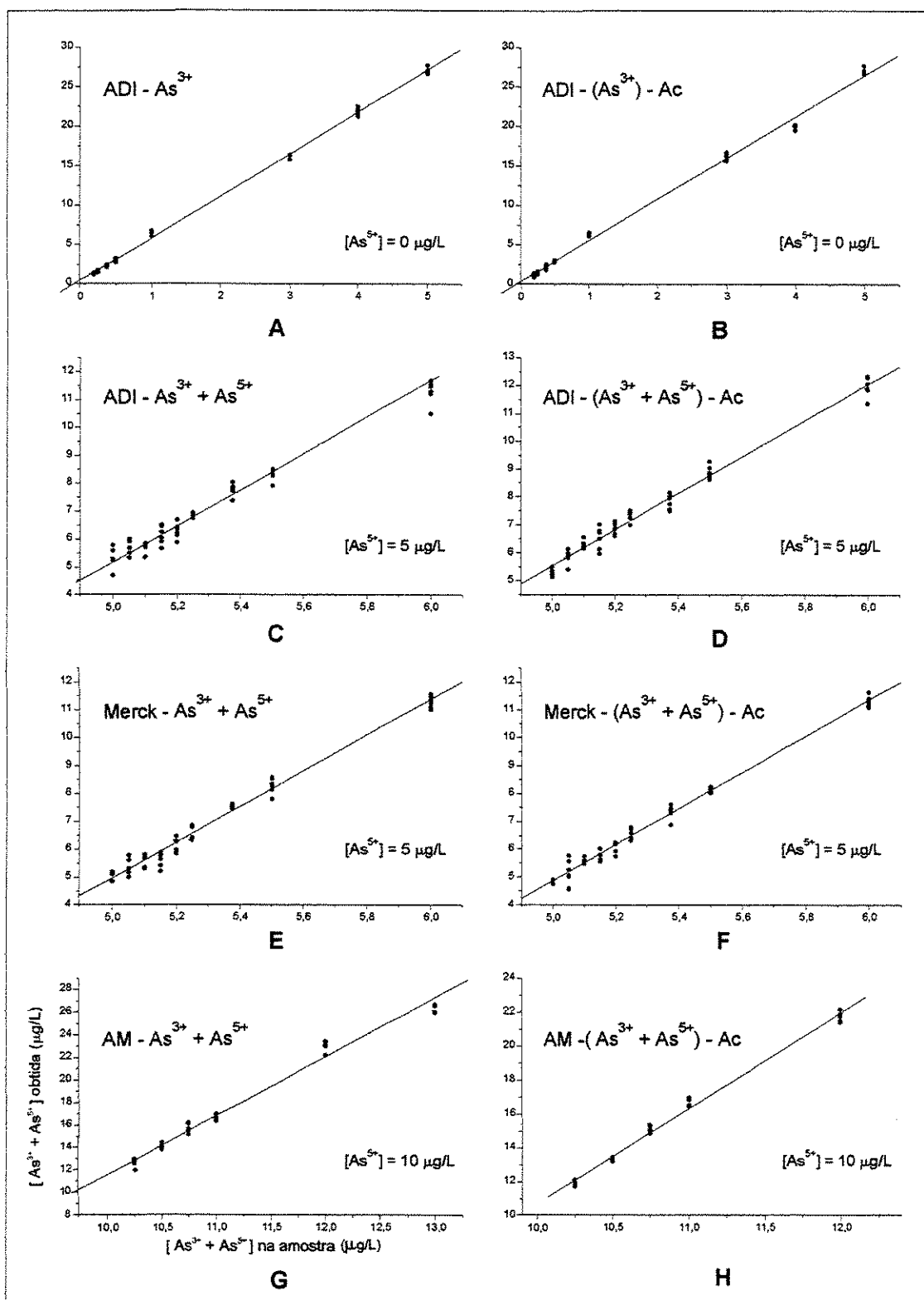


Figura 3.1: Gráficos dos resultados das leituras de As nas amostras de água versus as concentrações de $As^{3+} + As^{5+}$. A reta representa a regressão linear dos dados. A concentração de As^{5+} das amostras, que é constante, esta indicada no interior dos gráficos. O eixo das abcissas representa a soma das concentrações de As^{5+} e As^{3+} presentes na amostra. O eixo das ordenadas representa as concentrações obtidas com as leituras das amostras. Legenda: A ADI - As^{3+} ; B - ADI - As^{3+} - Ac; C - ADI - $As^{5+} + As^{3+}$; D - ADI - $As^{5+} + As^{3+}$ - Ac; E Merck; F - Merck - Ac; G - AM - $As^{5+} + As^{3+}$; H - AM - $As^{5+} + As^{3+}$ - Ac. (Ac- amostra acidulada).

Tabela 3.4: Resultados das regressões lineares e equações das retas correspondentes

Equação $Y = A + B \cdot X$

A: Valor de interceptação; B: valor de declividade; R: Coeficiente de correlação; N: Numero de pontos; SD: desvio padrão do alinhamento.

ADI - As^{3+}			$Y = 0,338 + 5,347X$			ADI - $As^{3+} - Ac$			$Y = 0,2241 + 5,233X$		
R	SD	N				R	SD	N			
0,999	0,380	48				0,997	0,618	46			
ADI- ($As^{5+} + As^{3+}$)			$Y = -27,444 + 6,515X$			ADI- ($As^{5+} + As^{3+}$) - Ac			$Y = -26,92 + 6,42X$		
R	SD	N				R	SD	N			
0,997	0,411	59				0,990	0,27	55			
Merck			$Y = -27,105 + 6,409X$			Merck -Ac			$Y = -27,491 + 6,470X$		
R	SD	N				R	SD	N			
0,992	0,254	52				0,993	0,227	53			
AM- ($As^{5+} + As^{3+}$)			$Y = -41,003 + 5,25X$			AM- ($As^{5+} + As^{3+}$) -Ac			$Y = -45,661 + 5,631X$		
R	SD	N				R	SD	N			
0,991	0,672	36				0,996	0,313	30			

Estatística das declividades das equações das regressões lineares

Amostras Normais	Amostras Aciduladas (Ac)	
5,88	5,94	Média
5,88	6,05	Mediana
0,63	0,64	desvio da média

Tabela 3.5: Resultados obtidos nas leituras das amostras de águas naturais

Calibrações	As^{5+}	As^{3+}	$As_{Total-L-Cysteine}$	$= \{ [Leitura_{(As^{5+} + As^{3+})}] - [As_{Total-L-Cysteine}] \} / [As^{3+}]$
espécies	Leitura $\begin{smallmatrix} 5+ & 3+ \\ (As & +As) \end{smallmatrix}$	As^{3+}	$As_{Total-L-Cysteine}$	
Chico Rei	274	7	244	4,4
Adit	412	20	306	5,3
Sindicato	2927	69	2538	5,7

3.4.2 A preservação da concentração de As^{3+} em amostras de água

A obtenção das espécies de As em amostras de água naturais depende, além do método analítico, do modo de preservação das amostras e do tempo decorrido entre a coleta e a análise das amostras. A preservação da espécie As^{3+} ao longo de 30 dias foi avaliada em amostras de

água natural, com sua concentração de As original, e em amostras sintéticas de água mineral (AM) e água desionizada (ADI), onde foram adicionadas quantidades conhecidas de As^{5+} e As^{3+} , logo após a coleta. As amostras foram submetidas a 4 diferentes tipos de preservação (Tabela 3.6), e a concentração de As foi determinada 3, 10 e 30 dias após a coleta.

Tabela 3.6: Características das amostras utilizadas no estudo de preservação de As^{3+}

Amostras Sintéticas	Concentrações das espécies de As ($\mu\text{g/L}$) adicionadas às amostras		Modos de preservação
	$[\text{As}^{3+}]$	$[\text{As}^{5+}]$	
Água Mineral (AM-17)	9	8	(i) HCl a 4°C;
Água desionizada (ADI-9)	9	0	(ii) HNO_3 a 4°C;
Água desionizada (ADI-17)	9	8	(iii) pura a 4°C;
Amostras naturais	0	0	(iv) pura a 22°C

Na primeira medida, feita 3 dias após a amostragem, houve a recuperação de 100% das espécies de As nas amostras de controle (AM e ADI). Nas amostras naturais houve coerência nas concentrações de $[\text{As}^{3+}]$ obtidas para todos os tipos de preservação das amostras (Tabela 3.7). Na segunda série de medidas, realizada 10 dias após a coleta, as amostras apresentaram comportamentos variados quanto às concentrações. As amostras conservadas em HCl e HNO_3 foram as que mantiveram-se mais constantes, seguidas das amostras apenas resfriadas. As amostras mantidas à temperatura ambiente foram as que sofreram maiores mudanças nas concentrações de As^{3+} . As variações das concentrações de As^{3+} entre as leituras feitas no 3º e no 10º dia após a coleta foram, em média, menores que 10%, exceto para as amostras EOP1 preservadas com (i) HNO_3 a 4°C e (ii) refrigeradas a 4°C (Tabela 3.8). Após 30 dias as concentrações As^{3+} se mantiveram mais estáveis quando conservadas com (i) HCl a 4°C, (ii) refrigeradas a 4°C e (iii) HNO_3 a 4°C. As amostras naturais foram as que apresentaram maiores variações, com valores entre 5-35% para as amostras refrigeradas a 4°C e em torno de 15% para as amostras preservadas com HCl a 4°C e HNO_3 a 4°C. Para as amostras sintéticas as variações foram inferiores a 10% para as preservações com HCl a 4°C e refrigeradas a 4°C.

Tabela 3.7: Variação da concentração de As^{3+} ao longo do tempo. Concentrações em $\mu g/L$

Leitura 1 – 3º dia após a coleta				
	HCl	HNO ₃	4°C	22°C
EPM1-Lago	57,5	59	57,8	59
EPM1-Sind	89	87	89	89
EPM1-Adit	27	28	34	28
EOP1-Chico Rei	13	12	12	9
ERC2-Rio do Carmo	3	3	3	2
AM-17 [As^{3+}] = 9 + [As^{5+}] = 8	9	9	9	9
ADI-9 [As^{3+}] = 9	9	9	9	8
ADI-17 [As^{3+}] = 9 + [As^{5+}] = 8	9	9	9	7
Leitura 2 – 10º dia após a coleta				
	HCl	HNO ₃	4°C	22°C
EPM1-Lago	56	57	56	54
EPM1-Sind	86	86	90	85
EPM1-Adit	27	29	29	30
EOP1-Chico Rei	14	13	12	12
ERC2-Rio do Carmo	2	2	1	1
AM-17 [As^{3+}] = 9 + [As^{5+}] = 8	8	8	9	7
ADI-9 [As^{3+}] = 9	9	9	9	9
ADI-17 [As^{3+}] = 9 + [As^{5+}] = 8	9	10	9	9
Leitura 3 – 30º dia após a coleta				
	HCl	HNO ₃	4°C	22°C
EPM1-Lago	49	47	54	52
EPM1-Sind	75	72	85	86
EPM1-Adit	23	24	25	25
EOP1-Chico Rei	11	11	8	8
ERC2-Rio do Carmo	2	2	1	2
AM-17 [As^{3+}] = 9 + [As^{5+}] = 8	8	7	9	7
ADI-9 [As^{3+}] = 9	8	9	7	9
ADI-17 [As^{3+}] = 9 + [As^{5+}] = 8	9	8	9	8

Comparando-se os quatro modos de preservação das amostras naturais e sintéticas aqui estudadas (0,2% HCl resfriada a 4°C; 0,2% HNO₃ resfriada a 4°C ; resfriada a 4°C; temperatura ambiente), observou-se que as acidulações das amostras com HNO₃ e com HCl não alteraram a distribuição das espécies de As. Em trabalhos desenvolvidos com amostras que continham apenas As inorgânico, Aggett & Kriegman (1987), Yokoyama *et al.* (1993) e Chatterjee *et al.* (1995) acidularam suas amostras com HCl e HNO₃ e as concentrações de As^{3+} e As^{5+} se mantiveram sem modificações. Entretanto, Hall *et al.* (1999) ao acidularem suas amostras ora com 0,1% de HNO₃ e ora com 0,1% de HCl observaram uma modificação imediata da distribuição das espécies de As, houve um aumento das concentrações das espécies As^{3+} e As^{5+} às custas de espécies orgânicas de As. Este comportamento dúbio, quanto a mudança das concentrações das espécies de As quando a amostra é acidificada, provavelmente está relacionado às espécies de As orgânico presentes nas amostras (Hall, *et al.*, 1999), pois em amostras avaliadas nos outros trabalhos acima

citados, onde não há a presença de As orgânico, as concentrações de As^{3+} e As^{5+} foram mantidas constantes após a acidificação, do mesmo modo que as amostras naturais e sintéticas avaliadas neste trabalho.

Tabela 3.8: Porcentagens de recuperação entre as concentrações de As^{3+} obtidas nas leituras no 10° e 30° dia em relação a concentração de As^{3+} obtida no dia/3°.

	10° dia/3° dia			
	HCl	HNO ₃	H ₂ O 4°C	H ₂ O 22°C
Lago	98	97	96	91
Sind	97	99	101	96
Adit	100	105	85	109
Chico Rei	109	104	101	127
AM-17	95	92	100	78
ADI-9	104	103	103	104
ADI-17	104	105	106	101
	30° dia/3° dia			
	HCl	HNO ₃	H ₂ O 4°C	H ₂ O 22°C
Lago	85	80	93	88
Sind	84	83	95	97
Adit	85	87	74	91
Chico Rei	83	85	65	87
AM-17	91	83	93	76
ADI-9	94	101	91	97
ADI-17	102	82	97	96

Em águas naturais foram observados longos períodos de permanência do As^{3+} na amostra em sua concentração original, sob diferentes modos de preservação das amostras. Aggett & Kriegman (1987) e Yokoyama *et al.* (1993) ao conservarem suas amostras aciduladas com HCl (pH=2) e refrigeradas, conseguiram preservar a distribuição original do As^{3+} e As^{5+} por 42 e 100 dias, respectivamente. Chatterjee *et al.* (1995) trabalharam com águas naturais onde adicionaram As^{3+} , As^{5+} e 0,1% de HNO₃. As amostras foram analisadas por 20 dias e foi observada uma variação menor que 10% em ambas espécies de As. Entretanto, para Hall *et al.* (1999) a adição tanto de HCl como de HNO₃ modificou a especiação de As de suas amostras devido à presença de espécies orgânicas de As; o melhor método de preservação em seu experimento foi apenas refrigeração a 5°C, onde as espécies de As foram mantidas por 30 dias sem alterações.

Os agentes oxidantes inorgânicos mais comuns do As^{3+} em águas são o Fe^{3+} , o Mn^{4+} e o oxigênio dissolvido (Jekel, 1994; Oscarson *et al.*, 1980; Driehaus *et al.*, 1995). Em experimentos realizados com a adição de As^{3+} (1 mg/L), Fe (10 mg/L) e Mn (10 mg/L) em amostras naturais e sintéticas (água desionizada) sobre a oxidação do As^{3+} por Fe e Mn, Daus *et al.* (2000) definiram a meia vida do As^{3+} para a oxidação pelo Fe em 2 horas para água natural e 12 minutos para água sintética, sendo que ao final da reação apenas 60% do As^{3+} foi oxidado. A oxidação do As^{3+} pelo manganês foi completa e a meia vida do As^{3+} foi de 20 minutos para a amostra natural e 3 minutos para a amostra sintética. Numa amostra sintética apenas com a adição de As^{3+} , Daus *et al.* (2000) observaram a manutenção da concentração inicial de As^{3+} por 6 dias, quando foi feita a última medida. O oxigênio dissolvido na água promove a oxidação do As^{3+} de modo extremamente lento; Tallmen & Shaik (1980) em amostras de água com ausência de Fe e Mn e tendo apenas o oxigênio dissolvido como agente oxidante, observaram que a razão $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ manteve-se inalterada por pelo menos três semanas.

As amostras naturais analisadas neste trabalho possuíam baixas concentrações dos principais agentes oxidantes do As^{3+} : $\text{Fe}_{\text{Total}} < 0,05$ mg/L ; $\text{Mn} < 0,02$ mg/L e oxigênio dissolvido $< 6,5$ mg/L. Nas amostras sintéticas foram adicionados apenas As^{3+} e As^{5+} . Com a inibição da atividade microbiana devido à acidulação e refrigeração, a oxidação observada, tanto nas amostras naturais como nas sintéticas, das espécies inorgânicas de As, deve ter sido provocada pelo oxigênio dissolvido presente nas amostras de água. Na amostra EOP1 conservada a temperatura ambiente o aumento da concentração de As^{3+} encontrado na leitura após sete dias da amostragem pode estar relacionado a atividade microbacteriana. Para uma preservação mais efetiva das amostras, que possuam características químicas semelhantes a estas, uma solução seria expulsar o oxigênio dissolvido das amostras através do borbulhamento das mesmas com nitrogênio, como Aggett & Kriegman (1987) fizeram com suas amostras.

3.5 Conclusões

- O método de especiação quantitativo das espécies inorgânicas de As permite a obtenção das espécies através de duas leituras da amostra a um custo baixo e com rapidez, sem a necessidade de pré-concentração e pré-redução da amostra.

- Pelo método quantitativo, numa primeira leitura é determinada a concentração do As^{3+} , a espécie mais tóxica, e numa segunda leitura é determinada a concentração de $(\text{As}^{3+} + \text{As}^{5+})$ com um erro embutido que é corrigido pela equação analítica

$$[\text{As}_{\text{Total}}]_{\text{estimada}} = \text{Leitura}_{(\text{As}^{5+} + \text{As}^{3+})} - 5,9 * [\text{As}^{3+}]$$

- O método quantitativo limita-se a amostras que contenham apenas espécies inorgânicas de As, como a maioria das águas superficiais e subterrâneas.

- Este método pode ser utilizado por equipamentos de outras marcas ou modelos, desde que seja determinado o fator de correção do resultado obtido na leitura de $(\text{As}^{3+} + \text{As}^{5+})$ pertinente ao equipamento utilizado seguindo os procedimentos aqui apresentados.

- A preservação das espécies inorgânicas de As nas amostras pode ser feita através da acidulação com HCl ou HNO_3 e refrigeração a 4°C ou apenas refrigeração a 4°C por 10 dias após a coleta, com variações nas concentrações das espécies inferiores a 10%; 30 dias após as coletas as concentrações de As^{3+} e As^{5+} variaram cerca de 15% para as amostras aciduladas com HCl e refrigeradas a 4°C.

3.6 Referências Bibliográficas

- Aggett, J.; Kriegman, M.R. 1987. Preservation of arsenic (III) and arsenic (V) in samples of sediment interstitial water. *Analyst*, **112**: 153-157.
- Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Rawllins, B.G.; Matchullat, J. 2000. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **30** (3):554-557.
- Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Rawllins, B.G.; Matchullat, J. (em preparação) Geochemical distribution of arsenic in the Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil.
- Burguera, M; Burguera, J.I. 1997. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta*, **44**:1581-1604.
- Carrero, P.; Malavé, A.; Burguera, J.L.; Burguera, M.; Rondón, C. 2001. Determination of various arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry investigation of the effects of the acid concentration of different reaction media on the generation of arsines. *Analytica Chimica Acta*, **438**:195-204.
- Chatterjee, A.; Das, D.; Mandal, B.K.; Chowdhury, T.R.; Samanta, G.; Chakraborti, D. 1995. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 1: Arsenic species in drinking water and urine of affected people. *Analyst*, **120**: 643-650.
- Cullen, W.R.; Reimer, K.J. 1989. Arsenic in the environment. *Chem. Rev.*, **98**:713-764.
- Daus, B.; Mattush, J.; Paschke, A.; Wennrich, R.; Weiss, H. 2000. Kinetics of the arsenite oxidation in seepage water from a tin mill tailings pond. *Talanta*, **51**: 1087-1095.
- Driehaus W, Seith, R.; Jekel M. 1995. Oxidation of arsenate(V) with manganese oxides in water treatment. *Water Res.*, **29** (1):297-305

- Hall, G.E.M.; Pelchat, J.C.; Gauthier, G. 1999. Stability of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) in water samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**:205-213.
- Hsu, K.H.; Froines, J.R.; Chen, C.J. 1997. Studies of arsenic ingestion from drinking water in Northeastern Taiwan: chemical speciation and urinary metabolites. In: C.O. Abernathy; R.L Calderon; W.R. Chappell (eds) *Arsenic Exposure and health effects*, New York, Chapman & Hall, 190-209.
- Irgolic, K.J. 1994. Determination of total arsenic and arsenic compounds in drinking water. In: W.R. Chappell; C.O. Abernathy; C.R. Cothorn (eds) *Arsenic: exposure and health*. Northwood, U.K., Science and Technology Letters, 51-60.
- Jekel, M.R. 1994. Removal of arsenic in drinking water treatment, In: J.O. Nriagu (Ed.), *Arsenic in environment, Part I: Cycling and characterization*, John Wiley, New York, 1994, 119-132.
- Le, X.C.; Cullen, W.R. ; Reimer, k.J. 1994. Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic-absorption spectrometry. *Anal. Chem. Acta*, **285**(3): 277-285.
- Mabuchi, K.; Lilienfeld, A.M.; Snell, L.M. 1979. Lung-cancer among pesticide workers exposed to inorganic arsenicals. *Arch. Environ. Health*, **34**(5):312-320.
- NRC (National Research Council). 1999. *Arsenic in drinking water*. Washington, DC. National Academic Press, 310p.
- Oscarson, D.W.; Huang, P.M.; Defosse, C.; Herbillon, A. 1981. Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature*, **291**: 50-51.
- Shraim, A; Chiswell, B. ; Olszowy, H. 1999. Speciation of arsenic by hidride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium. *Talanta*, **50**: 1109-1127.
- Smith, A.E. 1975. Interferences in determination of elements that form volatile hydrides with sodium borohydride using atomic absorption spectrometry and the argon – hydrogen flame. *Analyst*, **100**: 300-306.
- Thompson, D.J. 1993. A chemical hypothesis for arsenic methylation in mammals. *Chem. Biol. Interact.* , **88** (2-3): 89-114.
- USEPA 2000a. National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. Federal Register, Vol. 65, No. 121, June 22, 2000; p.38888-38983.
- USEPA 2000b. *Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water*. EPA 815-R-00-028
- USEPA. 1996a. EPA Method 1632, Inorganic Arsenic In Water by Hydride Generation Quartz Furnace Atomic Absorption. EPA/ 821/R-96-013. July 1996.
- Vink, B.W. 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-ph diagrams. *Chemical Geology*, **130**: 21-30.
- Yokoyama, T.; Takahashi, Y.; Tarutani, T. 1993. Simultaneous determination of arsenic and arsenious acids in geothermal water. *Chemical Geology*, **103**:103-111.

Capítulo 4 - A oxidação da arsenopirita e a mobilidade do As em ambientes superficiais tropicais

4.1 Introdução

Nos anos recentes muita atenção tem sido despendida ao As devido aos sérios problemas de contaminação ambiental e humana ocorridos em várias partes do mundo (Índia, Bangladesh, Taiwan, Argentina). O principal modo de contaminação por As acontece por ingestão de águas com elevadas concentrações de As, cujas fontes de contaminação podem ser de origem natural (solos, rochas, mineralizações sulfetadas) ou antropogênica (pilhas de rejeitos de minérios, lixo industrial). O As forma mais de 200 minerais como principal constituinte (óxidos, arsenetos, sulfetos, e arsenatos), que se concentram principalmente em áreas mineralizadas. A maior parte dos minerais é rara; a arsenopirita é o mineral de As mais comum das mineralizações (Smedley & Kinniburgh, 2002).

A liberação do As a partir das rochas mineralizadas se dá via oxidação da arsenopirita por O_2 ou Fe^{3+} (Plumlee, 1999), através de processos inorgânicos ou bióticos (Nordstron & Southam, 1997). Entretanto, experimentos de oxidação inorgânica e biótica da arsenopirita constataram a formação de uma camada superficial oxidada, com cerca de 50Å de espessura, onde foram detectados vários íons, tais como oxianions de As^{3+} e As^{5+} , óxidos de Fe^{3+} , arsenato de Fe e S elementar (Richardson & Vaughan, 1989; Nesbitt *et al.*, 1995; McGuire *et al.*, 2001a e 2001b; Fernandez *et al.*, 1995). A participação de bactérias na oxidação biótica da arsenopirita acelera a taxa de dissolução 2,5 vezes em relação à oxidação abiótica, pois as bactérias catalisam a oxidação da arsenopirita transformando o Fe^{2+} em Fe^{3+} (McGuire *et al.*, 2001a).

A solubilização dos oxianions de As presentes na superfície oxidada da arsenopirita (Nesbitt *et al.*, 1995) dá origem aos ácidos arsenioso (H_3AsO_3) e arsenico (H_3AsO_4) e suas espécies deprotonadas, i.e., $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} (íon arsenato) e $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} (íon arsenito). A espécie inorgânica de As presente na água depende das condições de pH e Eh do meio. Sob condições semelhantes às das águas subterrâneas e superficiais, com $Eh > 100$ mV e pH entre 5-8, podem estar presentes o As^{3+} , na forma de H_3AsO_3 , passando para o As^{5+} , a medida que o meio se torne mais oxidante, como $H_2AsO_4^-$ ou $HAsO_4^{2-}$ (Vink, 1996). Em condições de pH neutro a levemente ácido o As solubilizado, preferencialmente o íon arsenato (Bowell, 1994), pode ser retido no solo ou em rochas intemperizadas através da adsorção em óxidos de ferro e

argilo-minerais ou co-precipitação com óxidos de ferro (Dzombak & Morel, 1990; Manning & Goldberg, 1996 e 1997).

Nas rochas, solos ou pilhas de rejeito a oxidação da arsenopirita pode dar origem a escorodita, provavelmente o arsenato mais comum (Alpers *et al.*, 1994); em meio alcalino pode ocorrer a formação de arsenatos de Ca (Julliot *et al.*, 1999), de Mg (Voigt *et al.*, 1996) e provavelmente de Fe e Ca. Em solos tropicais de Ghana (África), a oxidação da arsenopirita deu origem a minerais secundários de As como bukovskyte, escorodita, kankita e pitticite, e arsênio dissolvido, na forma de arsenato, nas soluções dos poros dos solos (Bowell *et al.*, 1994) e no aquífero a 70 m de profundidade (Smedley, 1996). No México, em aquíferos fraturados hospedados em rochas carbonáticas, cortadas por mineralizações sulfetadas, a oxidação da arsenopirita e dissolução da escorodita promovem a liberação de As e contaminação natural do aquífero (Armienta *et al.*, 2001).

Embora se conheçam alguns mecanismos de oxidação da arsenopirita e os minerais secundários de As formados, trabalhos sobre os processos geoquímicos envolvidos na oxidação da arsenopirita em rochas e sua relação com os minerais secundários de As formados e a liberação de As em solução, são raros ou mesmo inexistentes na literatura. Neste estudo foi realizada uma investigação comparativa dos processos de oxidação da arsenopirita em ambiente superficial, no Quadrilátero Ferrífero, com diferentes características geoquímicas, *i.e.*, rochas mineralizadas pobres e ricas em carbonatos, e as relações destes processos de oxidação com: (i) os minerais secundários formados, (ii) a retenção e liberação de As, e (iii) a composição química das águas subterrâneas relacionadas às rochas mineralizadas.

4.2 Caracterização geológica dos locais de coleta de amostras e ocorrência de arsenopirita

O Quadrilátero Ferrífero é uma região com inúmeras mineralizações auríferas sulfetadas exploradas há mais de 300 anos. Quatro unidades litoestratigráficas principais compõem o Quadrilátero Ferrífero: os complexos metamórficos granito-gnaissico, uma seqüência *greenstone belt* arqueana denominada de Supergrupo rio das Velhas, os metassedimentos e metavulcânicas Proterozóicas do Supergrupo Minas, e os metassedimentos do Grupo Itacolomi (Dorr, 1969). A arsenopirita ocorre nos veios mineralizados dos depósitos auríferos, que estão hospedados nas rochas dos Supergrupos Rio das Velhas e Minas.

As mineralizações auríferas localizadas nas cidade de Ouro Preto e de Mariana, nos distritos de Passagem de Mariana e Antônio Pereira, ocorrem em superfície e subsuperfície, muitas das quais tem a arsenopirita como principal sulfeto (Figura 4.1). Na cidade de ouro Preto, a mineralização aurífera Lages ocorre em veios de quartzo, arsenopirita e turmalina que cortam subverticalmente os quartzitos basais do Supergrupo Minas (Cavalcanti, 1999). Na mina do Chico Rei, situada topograficamente abaixo das Lages, a mineralização aurífera também ocorre em metassedimentos Proterozóicos do Supergrupo Minas. As principais unidades estratigráficas da mina do Chico Rei possuem o seguinte empilhamento da base para o topo: quartzito, sericita xisto carbonoso e filito carbonoso, itabiritos (silicoso, anfibolítico, carbonático). A zona mineralizada ocorre principalmente no filito carbonoso onde o minério está associado a turmalinito, veios de quartzo-arsenopirita com turmalina e mica branca (com porções maciças de arsenopirita), veios de quartzo-pirita-calcopirita e veio de quartzo bandado com arsenopirita (Cavalcanti, 1999).

Em Mariana, o depósito aurífero de Antônio Pereira ocorre em superfície em veios constituídos por quartzo, dolomita e arsenopirita que cortam os mármore da Formação Gandarela (Supergrupo Minas) no depósito aurífero de Antônio Pereira (Ribeiro, 1998). O depósito aurífero de Passagem de Mariana esta situado numa sequência litológica semelhante a encontrada na mina do Chico Rei, embora o posicionamento estratigráfico deste depósito seja atribuído tanto às rochas do Arqueanas do Grupo Nova Lima por Vial (1988), como aos metassedimentos Proterozóicos do Supergrupo Minas por Oliveira (1998). A sequência litológica, da base para o topo é constituída por quartzito, filito negro, mármore com turmalinitos, metachert carbonático sulfetado bandado, rochas quartzo carbonáticas, mármore, muscovita-biotita-xisto e itabirito (Oliveira, 1998). A zona mineralizada está hospedada principalmente nos filitos onde a mineralização aurífera ocorre em turmalinitos, em veios quartzo-carbonáticos com sulfeto e em veios de quartzo com arsenopirita (Oliveira, 1998). O principal sulfeto da mineralização é a arsenopirita; outros sulfetos presentes em quantidades subordinadas são a pirrotita, pirita, loellingita, calcopirita.

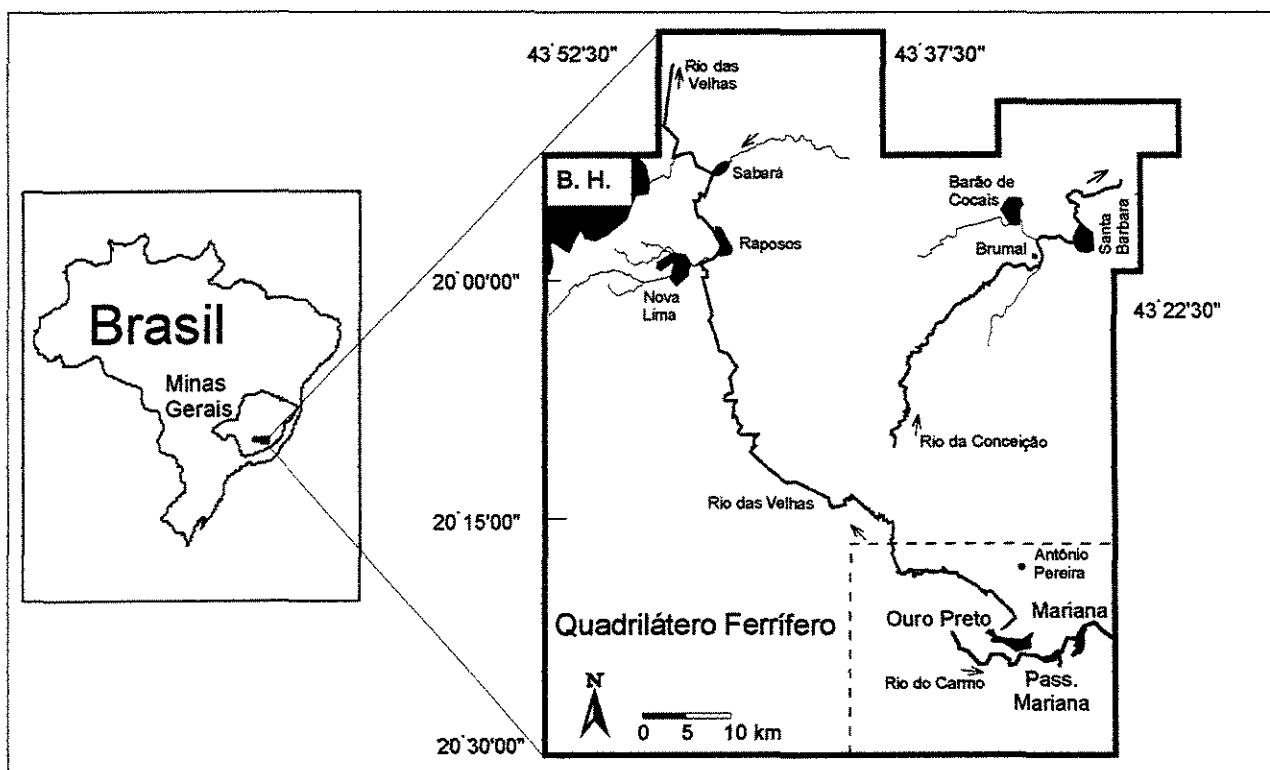


Figura 4.1: Mapa de localização das cidades onde ocorrem as mineralizações auríferas aqui estudadas

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Amostras de rochas e de material precipitado

As amostras superficiais e sub-superficiais de rocha, frescas e intemperizadas, foram coletadas em veios e rochas em Ouro Preto (Lages e Mina do Chico Rei) e em Mariana (Antônio Pereira e Mina de Passagem de Mariana). Na amostragem foram retiradas as partes intemperizadas juntamente com a rocha fresca.

As amostras selecionadas foram secas a temperatura ambiente (25°C). Uma parte de cada amostra foi cominuída manualmente em cadinho de porcelana, em alguns casos houve uma pré-concentração do material desejado antes da cominuição. A composição mineralógica das amostras foi determinada por difratometria de raios-x (DRX) utilizando-se um Difratorômetro Siemens D5000, radiação Co-K α (tubo de Co, potência de 25 mA e 35 kv) no Instituto de Geociências da Unesp, com varredura de 4-70° e velocidade de 2°/min. Algumas das amostras selecionadas e analisadas por DRX, foram mantidas em estufa a T<50°C metalizadas e

observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Instituto de Geociências da Unicamp.

4.3.2 Amostras de água de mina

Em cada ponto de coleta foram medidos in situ o pH, Eh, a condutividade e a temperatura, e coletadas amostras de água filtradas e não filtradas. Foram coletadas quatro amostras de água. Três destas amostras foram filtradas através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45µm (Millipore®) e colocadas em mini-tubos de centrifuga de 50 ml, esterilizados. Uma das amostras foi mantida ao natural para análise dos ânions, outras duas foram aciduladas com 0,2% de HNO₃ P.A., para análise dos cátions e especiação de As. Nas amostras filtradas, os cátions e os ânions foram determinados por ICP-AES, no Instituto de Química da Unicamp, e por cromatógrafo de íons no CEPAS/IGC/USP, respectivamente. A amostra não filtrada, de 500 mL foi utilizada para a determinação da alcalinidade do bicarbonato por titulação, usando ácido sulfúrico (0,16 N) e indicador verde de bromocresol. A especiação de As (As³⁺ e As_{Total}) foi feita por HG-AAS no IG/Unicamp utilizando o método descrito no capítulo 3.

4.3.3 Modelagem Hidrogeoquímica

A composição química da água subterrânea é função dos processos químicos que ocorrem entre a água subterrânea e as rochas do aquífero (dissoluções e precipitações de minerais, adsorção e desorção de cátions e ânions, etc.). A modelagem destes processos químicos nas minas de Chico Rei e Passagem (modelagem hidrogeoquímica) foi realizada com o intuito de se elucidar os possíveis mecanismos de liberação e retenção de As na interação água-rocha, decorrentes da oxidação da arsenopirita e da cristalização e dissolução de minerais secundários. Foram feitos dois tipos de modelagens hidrogeoquímicas, as modelagens inversa (*inverse modeling*) e direta (*forward modeling*), utilizando-se o programa PHREEQC de Parkhurst & Appelo (1999). A modelagem inversa se fundamenta no balanço de massa para o modelamento da interação água-rocha-gases baseado estritamente na composição química da água, antes e após a interação água-rocha, e das possíveis dissoluções e precipitações de minerais, reagentes e produtos. Por outro lado, na modelagem direta, partindo-se de uma solução inicial e de parâmetros minerais conhecidas, é realizada uma predição da composição final da solução e das reações químicas que acontecem, irreversíveis ou não, decorrentes da interação entre água-

rocha. Os resultados obtidos na modelagem inversa foram usados na calibração da modelagem direta.

A principal diferença, em termos geoquímicos, das minas de Chico Rei e Passagem é a presença em larga escala de carbonato nas encaixantes e no minério da mina de Passagem, capaz de criar um ambiente alcalino e neutralizar as soluções ácidas oriundas da oxidação dos sulfetos.

Os minerais utilizados nas modelagens foram os mais comuns dentre os identificados pela MEV e DRX em cada uma das minas ou nelas descritas pela literatura (arsenopirita, ankerita, dolomita, calcita, escorodita, gipsita), e os gás O_2 dissolvido na água.

Nas modelagens hidrogeoquímicas foi utilizando o banco de dados termodinâmicos WATEQF4.dat de Ball & Nordstron (1991). Ao banco de dados WATEQF4.dat foram adicionados dados termodinâmicos inexistentes no mesmo de (i) espécies aquosas (complexos metálicos de arsenato), (ii) da reação de oxidação da arsenopirita e (iii) do produto de solubilidade da ankerita (Tabela 4.1). O valor do produto de solubilidade da escorodita do banco de dados WATEQF4.dat foi substituído por $\log K_{sp} = -25.87$, este valor foi obtido de Languimuir *et al.* (1999) e é baseado nos resultados experimentais de solubilidade da escorodita cristalina de Krause & Ettel (1988), corrigidos para complexos de arsenato de ferro por Whiting (1992).

Tabela 4.1: Dados termodinâmicos de espécies aquosas e sólidas a 25°C e 1 bar de pressão total

1 Valores de constantes de dissociação - $\log K_{(dissociação)}$ para complexos metálicos de arsenato 1:1 ^a			
	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}
Mg ²⁺	1.52	2.86	6.34
Ca ²⁺	1.06	2.69	6.22
Fe ²⁺	2.68	3.54	7.06
Fe ³⁺	4.04	9.86	18.9
2 Valores de constantes de reação e de produto ($\log K_{reação}$) de produto de solubilidade ($\log K_{ps}$)			
arsenopirita ^{b, c}	$FeAsS + 3.25O_2 + 1.5H_2O = Fe^{2+} + 2H^+ + HAsO_4^{2-} + SO_4^{2-}$		$\log K_{reação} = 176.51$
ankerita ^d	$Ca(Fe_{0.6}Mg_{0.4})(CO_3)_2 = 2CO_3^{2-} + Ca^{2+} + 0.6Fe^{2+} + 0.4Mg^{2+}$		$\log K_{ps} = -17.41$

^a Whiting (1992); ^b Plumlee (1999), reação de oxidação da arsenopirita; ^c $\log K_{reação}$ obtido a partir de dados termodinâmicos extraídos de Vink (1996); ^d Al et al. (2000).

4.4 Resultados

4.4.1 Estudos mineralógicos e microanálises

Nas áreas mineralizadas a maior parte do solo foi removido pelos antigos exploradores em busca do minério oxidado e fresco; na maioria das zonas mineralizadas encontra-se atualmente apenas o saprólito. Nas rochas e nos veios superficiais a exposição às condições climáticas

resultou na formação de uma camada de minerais secundários, de espessura variável, recobrindo as rochas e os veios. Em subsuperfície foi possível encontrar tanto veios com arsenopirita completamente intemperizados (saprólito), como veios com minerais frescos apenas com uma pequena camada superficial de oxidação.

A ausência e presença de carbonatos nos veios mineralizados e em suas rochas encaixantes é o principal fator diferenciador das características geoquímicas das ocorrências de arsenopirita. Nos veios superficiais das Lages e sub-superficiais da mina do Chico Rei, em Ouro Preto, o carbonato é praticamente inexistente, já nos veios e em suas rochas encaixantes tanto em superfície, no depósito aurífero de Antônio Pereira, como em subsuperfície, na mina de Passagem em Mariana, ambos em Mariana, os carbonatos são abundantes.

Nas amostras com carbonatos, o exame por DRX de porções de sulfeto oxidado concentradas manualmente, apresentaram pequenas quantidades de minerais secundários de As, sugerindo a presença de minerais secundários de As com baixa cristalinidade.

4.4.2 Ocorrências de arsenopirita sem carbonatos

Lages

Em Ouro Preto, na localidade Lages, as ações intempéricas a que foram submetidos os veios de quartzo e arsenopirita provocaram a formação de uma camada pulverulenta amarelo-esverdeada e ocre sobre os mesmos, constituída por escorodita (Tabela 4.2).

No exame das amostras por MEV a superfície dos cristais de arsenopirita apresentou feições de dissolução como alvéolos (Fig. 4.2), sendo que cada alvéolo é constituído por inúmeros alvéolos menores (Fig. 4.3). Apesar de não possuírem nenhum sinal aparente de oxidação alguns cristais de arsenopirita analisados por EDS possuíam em sua superfície O além do Fe, As e S. Minerais secundários de arsênio, constituídos por FeAsOS em proporções variadas, recobrem os cristais de arsenopirita. A composição destes minerais secundários varia principalmente quanto a quantidade de S presente: (i) as camadas dos minerais em placas que recobrem de modo uniforme a arsenopirita e que apresentam gretas de contração devido a perda de água de hidratação, possuem maiores teores de S, (ii) já os grânulos precipitados sobre o mineral secundário em placas e também diretamente sobre os alvéolos superficiais da arsenopirita e os cristais dendríticos possuem menos S (Fig. 4.4).

Mina de Chico Rei (antiga mina da Encardideira)

A mina de Chico Rei, fechada há 114 anos, está localizada na parte inferior da serra de Ouro Preto, 400 metros abaixo do topo da mesma, num local onde existem inúmeras nascentes de água. As rochas da mina, especialmente os filitos grafitosos, os itabiritos e os veios mineralizados, estão intemperizados, representando um horizonte saprolítico. Por toda a mina existem escorrimentos de água pelas paredes e gotejamentos do teto, havendo inclusive a formação de espeleotemas de oxi-hidróxidos de ferro; a água é drenada pela boca principal da mina.

Os veios bandados formados por quartzo e arsenopirita, encaixados em xistos e filitos, estavam recobertos por duas camadas de material precipitado: (i) uma camada vermelha (constituída por illita e escorodita) recobria diretamente o veio, e (ii) uma camada negra (formada por goethita, hematita, maghemite) sobre a camada vermelha. Os cristais de arsenopirita foram substituídos, parcial ou integralmente, por escorodita. Foram encontrados três modos diferentes de substituição relacionados com a porosidade das amostras: (i) em poros secundários foram encontrados cristais de escorodita, com hábito granular ou fibroso e radial, e cristais botroidais de goethita, com altas concentrações de As, ao lado de arsenopirita repleta de cavidades de corrosão e apresentando O em sua superfície (Fig. 4.5); e (ii) numa amostra de arsenopirita maciça, com pequena porosidade, a escorodita possui uma textura maciça, diferente dos outros modos de substituição (Fig. 4.6, 4.7, 4.8). Na amostra maciça a substituição da arsenopirita foi gradativa se intensificando do centro para a borda da amostra, onde a substituição foi completa; porém na borda do veio os cristais estão porosos e seu exame pelo EDS mostrou serem constituídos principalmente por Fe e O com As subordinado (Fig. 4.9).

4.4.3 Ocorrências de arsenopirita associada a carbonatos

Antônio Pereira (Mariana)

No depósito aurífero de Antônio Pereira os veios com arsenopirita cortam os mármorees dolomíticos da Formação Gandarela. A superfície destes veios, especialmente sobre as porções sulfetadas dos mesmos, estava recoberta por uma camada ocre pulverulenta. A mineralogia primária dos veios é constituída por quartzo arsenopirita, ankerita, dolomita e calcita. Os minerais formados a partir da alteração da arsenopirita foram influenciados pelo ambiente geoquímico rico

em Ca, originando minerais secundários de arsênio com cálcio como a kolfanite e a yukonite, subordinadamente foram encontrados krautite, jarosewichite e a escorodita (Tabela 4.2).

Como observado nos veios das Lages, em Ouro Preto, o processo de oxidação da arsenopirita provocou o desenvolvimento de cavidades orientadas nos cristais; a análise da superfície da arsenopirita pelo EDS mostrou o enriquecimento da mesma em alguns pontos em Ca e O e o “empobrecimento” em S. Recobrendo a arsenopirita existem camadas de minerais secundários com gretas de contração. Os minerais secundários podem ainda preencher espaços inter/intra grãos da arsenopirita ou crescerem como cristais fibrosos (Fig. 4.10). A composição dos minerais secundários que recobrem a arsenopirita, determinada pelo EDS, indicou a presença de As, Fe, Ca e O. Outros minerais secundários encontrados foram: óxidos de Fe com Ca, As e Mn; carbonato de Ca e Fe com As, carbonato de Ca, Fe e Mg.

Mina de Passagem

A presença de água na mina de Passagem, em escorrimentos pelas paredes e gotejamentos do teto, ocorre de modo disseminado na parte superior da mina, o nível 120. Com o aumento da profundidade, nos níveis 265 e 315, a água drena apenas através de fraturas e de veios. O nível da água é mantido artificialmente no nível 315 (cerca de 80 m abaixo da superfície, em relação a boca da mina) através de um adit lateral por onde o excesso de água escoar para o rio do Carmo.

No nível 120 as rochas estão intensamente intemperizadas constituindo, assim como na mina do Chico Rei, um horizonte saprolítico onde os sulfetos e o carbonato estão freqüentemente alterados. Neste nível, onde chegaram a ser encontradas raízes de plantas, os espeleotemas carbonáticos e as precipitações de minerais sobre as paredes da mina são mais comuns que nos níveis mais profundos. Com o aumento da profundidade, nos níveis 265 e 315, as rochas possuem em geral apenas uma camada de oxidação superficial, a exceção acontece nos locais onde há presença de água, quando então a atuação do intemperismo sobre as rochas é mais intensa.

Na mina de Passagem a arsenopirita, e os minerais secundários de As, estão presentes em três associações mineralógicas distintas: (i) em veios de quartzo e arsenopirita; (ii) em turmalinitos, (iii) em veios de quartzo, carbonato e sulfeto. Além destas situações, os minerais secundários As podem ainda ser encontrados em precipitações sobre as paredes da mina. Os minerais secundários puderam ser identificados por DRX somente nas amostras mais intemperizadas, provenientes dos níveis superiores da mina. Os minerais secundários de As encontrados na mina foram: escorodita, kankita, sódio-farmacossiderita, farmacossiderita,

arsenolita e arsenato de cálcio. Outros minerais secundários presentes: hidrônio-jarosita, butlerita, jarosita, gipsita, huntita, goethita, aragonita, calcita, dolomita. Na tabela 4.2 os minerais secundários e primários estão organizados segundo as situações geológicas em que ocorrem.

Em rochas da parte superior da mina o intemperismo promoveu a alteração completa da arsenopirita e outros minerais em vários locais. Os cristais de arsenopirita apresentaram feições de dissolução como alvéolos e franjas, cuja análise pelo EDS determinou a presença de Fe, As, S e O (Ca). As placas hidratadas constituídas por $\text{FeAsO}(\text{Ca},\text{S})$ foram encontradas associadas à arsenopirita em diversas situações: recobrimdo os grãos (Fig. 4.11 e 4.12), no contato intergranular, em fraturas no interior dos grãos e em poros intergranulares. Nos poros secundários foram observados minerais precipitados sobre as superfícies de minerais primários e secundários tais como: (i) gipsita e óxido de ferro sobre arsenato de ferro, este último recobrimdo a arsenopirita (Fig. 4.13); (ii) dolomita secundária sobre arsenato de ferro (Fig. 4.14). Os alvéolos de dissolução na superfície dos cristais de arsenopirita são raros e sempre pouco desenvolvidos (Fig. 4.15).

Nos níveis mais profundos da mina de Passagem a oxidação da arsenopirita ocorreu apenas na superfície dos cristais, sendo detectada somente pelo MEV. Sobre as superfícies dos cristais de arsenopirita, em veios constituídos por quartzo-carbonato-arsenopirita e nos turmalinitos, também foram observadas as placas constituídas por $\text{FeAs}(\text{Ca})\text{O}$ (Fig. 4.16, 4.17 e 4.18). Nas amostras dos veios constituídos por quartzo-carbonato-arsenopirita foram encontrados gipsita e, mais raramente, um óxido formado por MgAsO recobrimdo a camada de arsenato de ferro. A determinação da composição superficial da arsenopirita pelo EDS indicou, além de Fe, As e S a presença de O.

Nos turmalinitos os minerais secundários encontrados foram escorodita, arsenolita e goethita. No MEV observou-se apenas a substituição da arsenopirita, muitas vezes havendo uma pseudomorfose da mesma, por óxido de Fe com As e Ca (Fig. 4.19 e 4.20).

Em várias paredes da mina, sobre os veios e em pontos das rochas por onde percolava/gotejava água, houve a precipitação de diversos minerais como escorodita, kankita, jarosita, hidrônio-jarosita, butlerita. A observação pelo MEV das precipitações verde-amareladas (escorodita e kankita) sobre as paredes do N120, revelaram que os minerais precipitados ocorrem como grânulos (Fig.4.21). Em outros locais as precipitações deram origem a espeleotemas compostos por calcita, aragonita, dolomita e goethita.

Tabela 4.2: Principais minerais presentes nas rochas sulfetadas

Local		minerais identificados na DRX
Antônio Pereira	Veios com quartzo, arsenopirita, e carbonatos	arsenopirita, ankerita, dolomita, calcita, Yukonite, Kolfanite, escorodita
Lages	veios com quartzo e arsenopirita	escorodita, quartzo, illita, biotita
Mina do Chico Rei	veio com quartzo e arsenopirita	quartzo, escorodita, goethita, hematita, ilita
Mina de Passagem	veio com quartzo, arsenopirita	quartzo, arsenopirita, escorodita
	Veio com quartzo, carbonatos e arsenopirita	quartzo, arsenopirita, ankerita, dolomita, escorodita, kankita, sódio-farmacossiderita, farmacossiderita, goethita, gipsita, bukoviskite, huntita
	turmalinitos (turmalinas, arsenopirita, qtz)	quartzo, dravite, arsenopirita, biotita, annita, epsomita, goethita, ilita, calcita, arsenolita, caulinita, phlogopita
	precipitações sobre as paredes da mina	escorodita, quartzo, biotita, jarosita, hidrônio-jarosita, kankita

composição química dos minerais identificados na DRX: ankerita $(\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2)$, arsenolita As_2O_3 , arsenopirita (FeAsS) , bukoviskite $(\text{Fe}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, calcita CaCO_3 , dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, epsomita MgSO_4 , escorodita $(\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, farmacossiderita $(\text{K}_2\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_{5,6} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, gipsita $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, goethita $(\text{FeO}(\text{OH}))$, hematita Fe_2O_3 , hidrônio-jarosita $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, huntita $(\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4)$, jarosita $(\text{KH}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, kankita $(\text{FeASO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, Kolfanite $(\text{CaFeAsO} \cdot \text{H}_2\text{O})$, sódio-farmacossiderita $(\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_{5,7} \cdot \text{H}_2\text{O})$, yukonite $(\text{Ca}_7\text{Fe}_{12}(\text{AsO}_4)_{10}(\text{OH})_{20} \cdot 15\text{H}_2\text{O})$

4.4.4 Oxidação da arsenopirita: ambiente superficial x ambiente sub-superficial e minerais formados

Independente da presença ou ausência dos carbonatos, a intensa oxidação sofrida pela arsenopirita foi favorecida pelos seguintes aspectos: porosidade das rochas/saprólitos, disponibilidade de oxigênio, variação sazonal do volume de água nos poros e sua circulação. Estes aspectos são comuns aos veios nos ambientes superficiais como Lages e Antônio Pereira, e aos saprólitos em ambientes sub-superficiais como as minas do Chico Rei e da Passagem (nível 120). Nos níveis mais profundos da mina de Passagem a oxidação mais intensa dos sulfetos e das rochas fica restrita às fraturas ou locais por onde há circulação de água; nas paredes da mina a oxidação dos minerais é apenas superficial.

Apesar da litologia local ser constituída por rochas metamórficas o aquífero local é livre. A porção superficial intemperizada destas rochas metamórficas, o saprólito, funciona como uma zona de aeração granular e a parte mais profunda da mina da Passagem, abaixo do nível 120, menos intemperizada, possui características de uma zona de aeração fraturada. O volume de água na zona de aeração dos aquíferos livres é variável e está relacionado com a recarga ou não do

aquífero pelas as chuvas, que em Ouro Preto - Mariana estão concentradas de novembro a março, o que acarreta a variação sazonal do volume de água presente nos poros dos saprólitos.

As características geoquímicas das rochas encaixantes dos veios mineralizados e dos próprios veios mineralizados, independente se em superfície ou subsuperfície, foram responsáveis pelos minerais secundários de arsênio precipitados. Como era de se esperar os minerais secundários de As (escorodita, kankita e bukovskite), e as precipitações com baixa cristalinidade (arsenatos de ferro) foram os únicos compostos químicos encontrados nos ambientes geoquímicos pobres em Ca, como os veios de quartzo e arsenopirita das Lages, da Mina do Chico Rei, ou que não tiveram o acesso de soluções alcalinas e ricas em Ca como os veios de quartzo e arsenopirita e os turmalinitos da Mina de Passagem. Por outro lado, nos veios encaixados nas rochas carbonáticas em Antônio Pereira, foram encontrados apenas minerais secundários de As, Fe e Ca, yukonite e kolfanite, e de Mn, jarosewichite e krautite. Na mina de Passagem apesar de não terem sido encontrados minerais secundários de As e Ca, os arsenatos de ferro e os óxidos de Fe presentes nos veios de quartzo-carbonato-sulfeto ou precipitados sobre turmalinitos sempre apresentaram Ca em sua composição. A ausência de minerais de Fe, As e Ca na mina da Passagem pode estar relacionada a uma disponibilidade menor de Ca em relação aos veios de Antônio Pereira que cortam rochas dolomíticas.

4.4.5 Hidrogeoquímica das águas das minas do Chico Rei e Passagem

Na mina do Chico Rei, em Ouro Preto, foi coletada uma amostra de água (EOP1) que escorria a partir de um veio mineralizado, e duas amostras de água de minas próximas e localizadas topograficamente acima da mina do Chico Rei, nas minas Quartzito (EOP2) e Lages (EOP3), que não com as rochas mineralizadas da mina do Chico Rei.

Em Ouro Preto, nas minas de Chico Rei, Quartzito e Lages, as águas possuem pH entre 6 a 7, o Eh varia de 130 a 281 mV e as condutividades elétricas são baixas, oscilando entre 15 e 70 $\mu\text{S cm}^{-1}$. O oxigênio dissolvido presente nestas águas possui concentrações superiores a 7 mg/L. Os cátions com maiores concentrações em todas as amostras são o Ca e o Mg, em iguais proporções; já para os ânions ocorre uma distribuição diferenciada: na Mina do Chico Rei o SO_4^{2-} é o ânion predominante, já nas minas Quartzito e Lages, mais pobres em As, prevalece o ânion HCO_3^- (Tabela 4.3; Figura 4.22). Dos elementos traço analisados (Tabela 4.3) foi detectado apenas o As com as seguintes concentrações: 260, 24 e 12 $\mu\text{g/L}$ para as minas do Chico Rei,

Quartzito e Lages respectivamente. Na Mina do Chico Rei (amostra EOP1) foi determinada a distribuição das espécies inorgânicas de As: As^{5+} – 248 $\mu\text{g/L}$ e As^{3+} -12 $\mu\text{g/L}$.

Na mina de Passagem de Mariana foram coletadas amostras de água de vários níveis provenientes de diferentes situações como gotejamentos do teto (em locais com e sem espeleotemas), percolações através de veios mineralizados e também no lago da parte inundada da mina. Esta abordagem permitiu a identificação de águas com diferentes composições químicas.

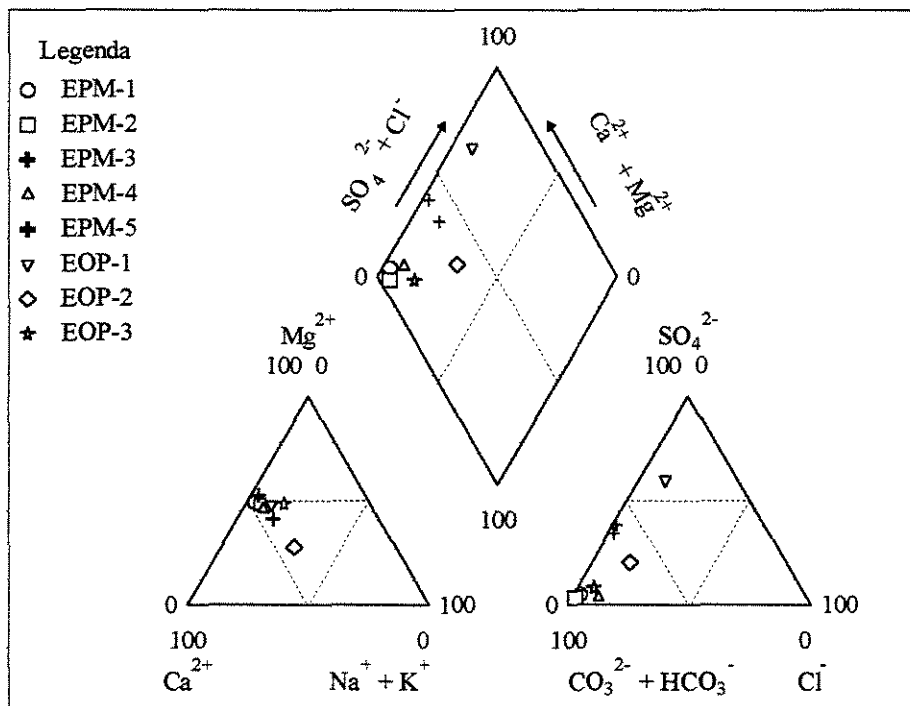


Figura 4.22: Distribuição das amostras de água de mina no diagrama de Piper (meq/L)

EPM: 1 – N120 - goteira teto com estalactite, 2 – N175 - goteira teto com estalactite; 3- N265 - água gotejante do veio mineralizado; 4- N265 - água gotejante do teto; 5 – N365 Lago ; EOP: 1-Mina do Chico Rei, 2-Mina Quartzito; 3-Mina Lages

As amostras de água apresentaram pH entre neutro a levemente alcalino, com valores entre 7 e 8, natureza oxidante com o Eh entre 160-220 mV e a concentração de oxigênio dissolvido entre 4 e 6,5 mg/L. A condutividade elétrica variou de 82 a 490 $\mu\text{S cm}^{-1}$, sendo as mais elevadas obtidas nos gotejamentos a partir de espeleotemas dos tetos da mina. Os principais cátions encontrados nas amostras são o Ca e o Mg, enquanto que o HCO_3^- e o SO_4^{2-} são os ânions predominantes nas amostras com menores (EPM 1, 2 e 4) e maiores (EPM 3 e 5) concentrações de As, respectivamente (Figura 4.22, Tabela 4.3). Assim como nas minas de Ouro Preto, na mina de Passagem de Mariana dos elementos traço apenas o As apresentou concentrações mensuráveis.

As amostras com menores teores, de 1 a 20 µg/L, foram coletadas a partir de gotejamentos do teto da mina, numa unidade estratigráfica acima das rochas mineralizadas (amostras EPM 1, 2 e 4; Tabela 4.3). As amostras com as maiores concentrações de As, com valores de 1760 e 2980 µg/L, foram coletadas de percolações através de veios mineralizados e no lago da parte inundada da mina (amostras EPM 3 e 5; Tabela 4.3). O As⁵⁺ é a espécie inorgânica predominante; nas amostras EPM 2, 3 e 4 foram obtidas concentrações de 1701, 2894 e 3 µg L⁻¹ respectivamente (Tabela 4.3), já o As³⁺ está presente nas amostras de água em concentrações inferiores a 5% do As Total (Tabela 4.3).

Tabela 4.3: Composição química das águas das minas

	EPM					EOP		
	1	2	3	4	5	1	2	3
pH	7	8	7	7	8	7	7	6
Eh (mV)	180	170	160	220	180	230	281	130
cond (µS/cm)	371	490	180	82	240	70	17	15
T (°C)	20	19	21	21	19	19	15	18
Ca	47	51	21	9	24	6	1	1
Mg	30	32	14	5,4	14	4	0,4	1
Na	3	4	1	1	6	1	1	0,2
K	1	6	1	1	3	1	0,4	0,2
HCO ₃	234	381	74	56	94	12	8	12
Cl	4	3	1	3	5	3	1	1
SO ₄	10	10	38	3	42	19	2	1
NO ₃	0,3	0,1	1	4	3	3	2	1
F	0,1	0	0,1	0	0	0	0	0
PO ₄	0,2	nd	0	0,1	0,1	0,2	Nd	Nd
Mn	0,01	0	0,01	0,01	0	0,2	0	0
Fe	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
As _{Total}	4	20	2980	1	1760	260	24	12
As ³⁺	1	-	86	0	59	12	-	-
As ⁵⁺	3	-	2894	-	1701	248	-	-
As ⁵⁺ /As ³⁺	3	-	34	-	29	21	-	-

concentrações em mg/L, exceto para o As em µg/ L. EPM: 1 – N120 - goteira teto com estalactite, 2 – N175 - goteira teto com estalactite; 3- N265 - água gotejante do veio mineralizado; 4- N265 - água gotejante do teto; 5 – N365 Lago ; EOP: 1-Mina do Chico Rei, 2-Mina Quartzito; 3-Mina Lages

4.4.6 Modelagem hidrogeoquímica da interação água-rocha

4.4.6.1 Modelagem Inversa

A modelagem inversa foi utilizada para a determinação das possíveis dissoluções e precipitações de minerais, que ocorreram devido a interação água-rocha mineralizada, e que

seriam responsáveis pela composição química das águas das minas de Passagem e Chico Rei. Na modelagem inversa da interação água-rocha nenhuma instrução específica foi atribuída ao programa quanto à dissolução ou precipitação de minerais, permitindo-se que o programa realizasse os balanços de massa livremente em relação aos minerais primários e secundários envolvidos na interação água-rocha. Além dos parâmetros físico-químicos das soluções, foram considerados apenas os íons principais definidos em função dos minerais utilizados na modelagens: As, Ca, Mg, Fe, SO_4^{2-} , HCO_3^- . As incertezas das concentrações dos íons nas soluções atribuídas para otimizar os cálculos realizados pelo programa foram menores que 10%, com exceção da alcalinidade nas amostras EOP2 e EOP3, que foi de 50%, pois o programa só obteve convergência na modelagem com concentrações de alcalinidade 50% inferiores às encontradas nas amostras.

Na mina de Chico Rei foram realizadas modelagens inversas com dois conjuntos de amostras: EOP1 - EOP2 e EOP1 - EOP3, . Nas modelagens inversas as amostras EOP2 e EOP3, que foram consideradas representativas da água subterrânea antes de seu contato com a mineralização da mina do Chico Rei, foram utilizadas como soluções iniciais e a amostra EOP1 foi usada como solução final. Os minerais usados nas modelagens e encontrados no minério foram: arsenopirita e escorodita. Apesar de não terem sido observado pelos autor, os minerais ankerita, calcita, dolomita foram usados na modelagem por terem sido descritos em outros locais do depósito por Cavalcanti (1999).

A modelagem inversa apresentou apenas uma possibilidade de reação entre as fases e as amostras iniciais (EOP2 e EOP3) a partir das quais a composição da amostra EOP1 teria sido originada: teria havido a dissolução de arsenopirita, dolomita e precipitação de escorodita e ankerita (Tabela 4.4).

Para a modelagem inversa das amostras de água da mina de Passagem de Mariana foram selecionadas como soluções iniciais duas amostras, EPM1 e EPM4, por apresentarem os menores teores de As e por possuírem composições químicas distintas entre si, e como solução final foi escolhida a amostra EPM3, rica em As e coletada num escoamento a partir de um veio mineralizado. Os minerais indicados ao programa para serem usados nas modelagens foram: arsenopirita, ankerita, dolomita, escorodita e gipsita, minerais que estavam presentes no veio onde foi coletada a amostra EPM3. Os resultados pertinentes obtidos nas modelagens inversas entre as amostras EPM1-EPM3 e EPM4-EPM3 são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Modelagens inversas das Minas de Chico Rei e Mina de Passagem. Valores positivos indicam dissolução dos minerais, valores negativos indicam precipitação dos minerais (mol/L).

Mina Do Chico Rei								
modelagem inversa entre as amostras EOP2-EOP1								
Modelo	arsenopirita	dol	ank	Sco	Cc	O2(g)	CO2(g)	
1	<u>2E-4</u>	<u>1,44E-4</u>	<u>-5,35E-6</u>	<u>-1,96E-4</u>	0	<u>6,98E-4</u>	<u>-1,08E-4</u>	
Modelo Inverso EOP3-EOP1								
1	<u>2,08E-4</u>	<u>1,47E-4</u>	<u>-5,57E-6</u>	<u>-2,05E-4</u>	0	<u>7,28E-04</u>	<u>-2,22E-4</u>	
Mina de Passagem								
modelagem inversa entre as amostras EPM1-EPM3								
modelo	arsenopirita	dol	ank	Gyp	sco	cc	O2(g)	CO2(g)
1	<u>2,84E-6</u>	<u>-3,57E-4</u>	<u>-6,62E-5</u>	<u>3,04E-4</u>	<u>3,69E-5</u>	<u>-2,42E-4</u>	0	<u>-1,2E-3</u>
2	<u>3,07E-4</u>	<u>-3,31E-4</u>	<u>-6,62E-5</u>	0	<u>-2,67E-4</u>	0	<u>1,06E-3</u>	<u>-1,52E-3</u>
3	<u>3,97E-5</u>	<u>-8,41E-4</u>	<u>-6,62E-5</u>	<u>2,16E-4</u>	0	0	<u>1,29E-4</u>	<u>-2,12E-3</u>
4	0	<u>-3,57E-4</u>	<u>-6,62E-5</u>	<u>3,07E-4</u>	<u>3,97E-5</u>	<u>-2,45E-4</u>	<u>-9,93E-6</u>	<u>-1,2E-3</u>
modelagem inversa entre as amostras EPM4-EPM3								
modelo	arsenopirita	dol	Ank	Gyp	sco	cc	O2(g)	CO2(g)
5	0	<u>3,18E-4</u>	<u>-6,63E-5</u>	<u>3,69E-4</u>	<u>3,98E-5</u>	<u>-3,35E-4</u>	<u>-9,94E-6</u>	0
6	<u>2,84E-6</u>	<u>3,18E-4</u>	<u>-6,63E-5</u>	<u>3,66E-4</u>	<u>3,69E-5</u>	<u>-3,33E-4</u>	0	0
7	<u>3,72E-4</u>	<u>3,78E-4</u>	<u>-6,63E-5</u>	0	<u>-3,32E-4</u>	0	<u>1,29E-3</u>	<u>-2,21E-4</u>
8	<u>3,98E-5</u>	<u>3,29E-4</u>	<u>-6,63E-5</u>	<u>3,31E-4</u>	0	<u>-2,97E-4</u>	<u>1,29E-4</u>	0

Nas águas da Mina da Passagem as dissoluções e precipitações dos minerais apresentaram diversas possibilidades na modelagem inversa como: (i) dissolução de arsenopirita e precipitação de escorodita (modelos 2 e 7); (ii) dissolução de arsenopirita e escorodita (modelos 1 e 6); (iii) dissolução apenas da escorodita (modelos 4 e 5); (iv) dissolução apenas da arsenopirita sem precipitação de escorodita (modelos 3 e 8). Na modelagem inversa das soluções EPM1-EPM3 houve uma precipitação generalizada dos carbonatos em virtude das elevadas concentrações de Ca e Mg na amostra EPM1 em relação a amostra EPM3, e dissolução da gipsita, com exceção do modelo 2 onde ela estaria em equilíbrio com a solução. Por outro lado, na modelagem das amostras EPM4-EPM3 a dolomita e a gipsita foram dissolvidas e a ankerita e a calcita foram precipitadas, a exceção fica para o modelo 9 onde a dolomita permaneceu em equilíbrio, a gipsita e a ankerita foram precipitadas e a calcita foi dissolvida. Na mina de Passagem os modelos 2 e 7

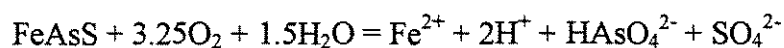
podem representar o estágio inicial de oxidação da arsenopirita, quando ocorre a precipitação da escorodita e a gipsita está em equilíbrio com a solução; os demais modelos (1,3,4,5,6,8) poderiam ocorrer em etapas mais avançadas da oxidação quando até a escorodita seria solubilizada.

As várias possibilidades de dissoluções e precipitações de minerais dos modelos de reação obtidos nas modelagens inversas, apesar de compatíveis com as observações realizadas nas amostras, apresentaram reações geoquímicas antagônicas num mesmo modelo como a dissolução de arsenopirita e precipitação de calcita e ankerita (Tabela 4.4). O modelo inverso deve ser encarado como uma simplificação do processo geoquímico que ocorre progressivamente, onde as características químicas da solução, as precipitações e dissoluções vão se modificando com decorrer das reações.

4.4.6.2 Modelagem Direta

As diferenças geoquímicas das minas do Chico Rei e da Passagem influenciaram no processo de oxidação da arsenopirita e na precipitação-dissolução dos minerais secundários. Para a realização da modelagem direta das reações de dissolução e precipitação que representassem as observações feitas nas amostras, foi necessário o desmembramento do processo de oxidação em dois modelos distintos: (i) inicialmente foi modelada a oxidação da arsenopirita e (ii) na etapa seguinte, quando os minerais secundários já recobriam a arsenopirita, foi modelado o equilíbrio entre os minerais secundários e as soluções oxidantes.

As paragéneses minerais iniciais adotadas nas modelagens procuraram representar o estágios inicial da interação água-rocha com a ocorrência de arsenopirita em veios sem carbonato (paragéneses 1 = arsenopirita) e em veios ricos em carbonato (paragéneses 2 = arsenopirita, ankerita); e o estágio avançado da oxidação onde a arsenopirita estaria recoberta por material precipitado em poros nos veios ricos em carbonato (paragéneses 3 = escorodita, ankerita, gipsita). Aos minerais secundários escorodita e gipsita foi permitida a precipitação caso atingissem o índice de saturação quando utilizadas as paragéneses 1 e 2. As soluções usadas foram EPM4 (Tabela 4.3) e uma amostra proveniente do equilíbrio (modelado pelo programa PHREEQC) entre a amostra EPM4 e ankerita (amostra MA- Tabela 4.5), presente nas rochas do aquífero da mina da Passagem. A reação de oxidação da arsenopirita com O_2 adotada, extraída de Plumlee (1999), foi:



As reações de oxidação foram controladas através de adições sucessivas do reagente O₂. A cada etapa a solução recebia 0,325 mol de O₂ e reagia com os minerais até entrar em equilíbrio. A solução resultante recebia então uma nova adição dos reagentes, o que proporcionava um novo ciclo de reações e equilíbrios, e assim sucessivamente até que fossem alcançados 1000 etapas ou seja, 1000 adições do reagente O₂. O processo progressivo da interação água-rocha está representado em três etapas: início, meio e fim. Um resumo das condições adotadas nas modelagens e os resultados obtidos estão listados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Condições iniciais e os resultados obtidos na modelagem direta da interação água-rocha.

Reagentes utilizados na oxidação da arsenopirita na modelagem direta								
agente oxidante		incrementos		mol/incremento				
O ₂		1000		0,325				
Resultados da modelagem direta								
Solução Inicial	Paragênese	asp	ank	scor	gyp	As	[As] final	pH final
EPM4	1	---	0	++=	0	+++	0,12	4,5
MA	1	---	0	+=	0	+++	0,11	4
EPM4	2	---	---	+++	+++	++=	0,006	6
MA	2	---	---	+++	+++	++=	0,006	6
EPM4	3	0	==	==	==	+=	7E-7	9
MA	3	0	==	==	==	+=	5E-7	9
Paragêneses Iniciais		Símbolos das alterações das concentrações dos minerais na modelagem direta (os símbolos representam o início, o meio e o fim da modelagem)						
1 asp		- dissolução						
2 asp e ank		+ precipitação						
3 ank, scor e gyp		= concentração constante; 0 mineral ausente						
Amostra EPM4 – concentração inicial de [As] = 1,34E-8 mol/L (Tabela 4.3)								
Amostra MA composição: pH=9; pe=5; [As]=1,35E-8; [Ca]=0,0018; [Mg]=0,0009; [S(6)]=3E-5; [C]=0,0046; [Fe(3)]=0,001 (concentrações em mol/L)								
asp-arsenopirita; ank – ankerita; scor – escorodita; gyp – gipsita, As – arsênio solubilizado								

Resultados das Modelagens Diretas

Nas modelagens diretas as soluções resultantes da interação entre a paragênese 1 e as soluções EPM4 e MA apresentaram as maiores concentrações de As, seguidas das interações entre as paragêneses 2 e 3, independente da solução inicial utilizada. As diferenças das concentrações de As obtidas na oxidação da arsenopirita entre os veios de quartzo-arsenopirita (paragênese 1) e os veios de quartzo-carbonato-ankerita (paragênese 2) se deve principalmente à maior precipitação de escorodita (20 vezes) nos veios de quartzo-carbonato-ankerita, uma vez que a quantidade de arsenopirita oxidada foi semelhante. A precipitação da escorodita pode ter

sido favorecida pela concentração mais elevada de Fe na solução em função da dissolução da ankerita. A paragênese 3, que representa o estágio avançado de oxidação, a escorodita se manteve estável, apenas com uma pequena dissolução no início das reações, não promovendo portanto acréscimos de As na solução. A solubilização do carbonato, e neutralização da solução, elevou o pH das soluções que interagiram com paragêneses que continham ankerita (paragêneses 2 e 3). A arsenopirita foi dissolvida em todas as reações das quais participou enquanto a ankerita foi solubilizada preferencialmente quando reagiu em conjunto com a arsenopirita. A escorodita precipitou nas reações onde houve a participação da arsenopirita como reagente. Ao lado da ankerita e da gipsita na paragênese 3, a escorodita reagiu com as soluções e houve apenas uma pequena dissolução no início da interação, se mantendo estável no restante da modelagem.

Nos modelos de oxidação da arsenopirita em rochas sem carbonato as soluções continham concentrações de As 10000 vezes superiores às da água da mina do Chico Rei, que não tem carbonato em seu veio. Nas rochas com carbonato a diferença entre as concentrações de As obtidos nas modelagens de oxidação da arsenopirita e as amostras naturais foi menor: as amostras naturais contém cerca de 100 vezes menos As dissolvido que o preconizado. Nos modelos onde o As solubilizado se originou da dissolução da escorodita as concentrações de As foram cerca de 100 vezes inferiores daquelas encontradas nas amostras naturais na mina de Passagem (amostras EPM3 e 5), e 10 vezes menores que as da mina do Chico Rei.

A modelagem direta nos contextos hidrogeoquímico e geológico

As amostras de água naturais com maiores concentrações de As da mina do Chico Rei (EOP1) e da mina da Passagem (EPM3 e EPM5) possuem também as maiores concentrações de SO_4^{2-} , e concentrações elevadas de Ca, Mg e HCO_3^- em comparação às águas com baixas concentrações de As, com exceção das amostras alcalinas, EPM1 e 2, da mina da Passagem. Nestas amostras ricas em As, o índice de saturação dos minerais calculados pelo programa PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) indicam que as amostras estão insaturadas em arsenopirita e gipsita e supersaturadas em escorodita e goethita. Esta situação de equilíbrio químico água-rocha está congruente, em parte, com a situação encontrada nas amostras de rocha das minas, onde houve a dissolução da arsenopirita e as precipitações de escorodita/arsenato de ferro, e raramente gipsita e goethita.

As concentrações de As nas amostras das minas do Chico Rei e Passagem são inferiores em relação às previstas nas modelagens diretas com as paragêneses 1 e 2, as diferenças de

concentrações de As podem estar relacionadas com: (i) o recobrimento dos cristais de arsenopirita por minerais secundários de As, o que provoca a atenuação da oxidação da arsenopirita; (ii) a cinética da reação de oxidação da arsenopirita não foi levada em consideração na modelagem; (iii) a diluição das amostras devido a mistura de fluxos no interior do aquífero com diferentes concentrações; (iv) a adsorção do As na superfície de minerais do aquífero, ou coprecipitação com óxidos de ferro. Em oposição aos resultados da modelagem direta, que predizem uma precipitação maior de escorodita nas rochas com ankerita (paragênese 2), os cristais de arsenopirita da mina do Chico Rei estavam recobertos por espessas camadas de escorodita, cuja cristalização foi favorecida pela maior acidez do meio, em função da ausência de carbonatos. Na mina de Passagem as camadas de arsenato de ferro com baixa cristalinidade, que recobrem a arsenopirita, são menos desenvolvidas provavelmente devido ao pH mais elevado do meio, que desfavorece a formação do arsenato de ferro.

Em relação à paragênese 3, com escorodita, ankerita e gipsita, as concentrações de As das amostras de água das minas do Chico Rei e Passagem são entre 10 e 100 vezes superiores em relação às obtidas no modelo direto de equilíbrio da escorodita pode ser decorrente dos seguintes fatores: (i) presença de arsenato de ferro com baixa cristalinidade, que possui maior solubilidade por ser menos estável que a escorodita; (ii) dissolução incongruente da escorodita, liberando As; (iii) a oxidação da arsenopirita, que também forneceria As solúvel.

A existência de pequenas concentrações de As^{3+} nas amostras de água das minas do Chico Rei e de Passagem são indicativos da oxidação da arsenopirita, pois somente a arsenopirita pode ser fonte de As^{3+} , que é acumulado em sua superfície oxidada, juntamente com As^{5+} , e solubilizado (Nesbitt *et al.*, 1995). Entretanto, na mina de Passagem, praticamente em quase todas as amostras examinadas, a arsenopirita estava recoberta pela camada de arsenato de ferro com baixa cristalinidade, e na mina do Chico Rei muitos cristais estavam envoltos por escorodita. O aumento da quantidade e a renovação da água nos poros, na época de recarga do aquífero, pode levar a dissolução total ou incongruente do arsenato de ferro e da escorodita que recobrem a arsenopirita, solubilizando As^{5+} . O sulfato poderia ser originado pela oxidação da arsenopirita, e na mina de Passagem também pela dissolução da gipsita.

Supondo-se que na mina de Passagem a totalidade do As em solução seja proveniente da dissolução do arsenato de ferro hidratado, para se obter a concentração de As da amostra EPM3,

[As] = $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, seria necessária a dissolução de $2,4 \cdot 10^{-2}$ g/L de arsenato de ferro, assumindo-se para o mesmo o peso molecular da escorodita.

4.5 Discussões

4.5.1 Oxidação da arsenopirita

A análise superficial da arsenopirita por EDS mostrou que em vários cristais, aparentemente sem sinais de oxidação, houve a incorporação de O e a perda de S. Esta modificação composicional da arsenopirita também foi observada nos experimentos de oxidação inorgânica da arsenopirita de Richardson & Vaughan (1989) e Nesbitt *et al.*, (1995). Foi constatado o desenvolvimento de uma camada superficial de oxidação na arsenopirita (10-50 Å de espessura) onde ocorreu a perda de S, a concentração de óxidos Fe^{+3} e oxi-hidroxianions de As^{+3} e As^{+5} . O S, na forma elementar, alcança a superfície por difusão e precipita-se aleatoriamente sobre a camada oxidada (McGuire *et al.*; 2001a e 2001b). Segundo Nesbitt *et al.* (1995) e Fernandez *et al.* (1995), os oxianions de As e Fe^{+3} acumulados na camada de oxidação da arsenopirita seriam solubilizados pelas soluções diluídas dos experimentos.

Em condições naturais o volume de água dos poros dos solos e das rochas é restrito em comparação aos volumes de água disponíveis nos experimentos para as reações químicas. Nestas circunstâncias, além do volume da água dos poros da rochas e solos, outros aspectos que influenciam a interação água-rocha são a taxa de renovação da água, que é controlada pela velocidade do fluxo de água no solo/aquífero, e a evaporação da água dos poros nos veios superficiais. Na oxidação natural da arsenopirita, com pequeno volume de água e renovação lenta, a solução presente nos poros é incapaz de solubilizar elevadas concentrações de As e Fe oxidados. Com o saturamento da solução, e a incapacidade de lixiviar mais oxianions de As e Fe da superfície oxidada, as camadas oxidadas da arsenopirita se tornaram mais espessas. O aumento da acidez do meio, proporcionado pela oxidação da arsenopirita, cria condições favoráveis para que os oxianions de As e Fe, da camada oxidada da arsenopirita, formem arsenato de ferro hidratado. Através da camada de arsenato de ferro hidratado haveria a difusão de íons, dando continuidade à oxidação da arsenopirita, o que explicaria a espessura das camadas em torno de 10µm, cerca de 10000 mais espessas que as encontradas experimentalmente. A difusão de íons durante a oxidação da arsenopirita pode ser eleita como um dos mecanismos atuantes na oxidação dos cristais de arsenopirita da Mina do Chico Rei, onde existem condições restritivas de

circulação de água devido a pequena porosidade. A camada arsenato de ferro hidratado ocorre (i) envolvendo os cristais, (ii) no contato intergranular e (iii) em fraturas internas dos cristais, e foi encontrada nas amostras de todos os locais estudados. A presença de carbonatos nas rochas ou nos veios fez com que as camadas de arsenato de ferro hidratado incorporassem Ca, além disto o S também ocorre com alguma frequência.

Fernandez *et al.* (1995), com base em dados experimentais, reportam duas etapas de formação de camadas arsenato de ferro sobre a arsenopirita e as interpretam como precipitações a partir do Fe^{+3} e As^{+5} presentes na solução. Entretanto, nas rochas com arsenopirita oxidadas naturalmente (este estudo), foram encontradas camadas de arsenato de ferro hidratado em situações onde (i) seria impossível a precipitação a partir de soluções, (ii) somente a arsenopirita era recoberta em meio a outros minerais. Por outro lado, foram observadas camadas de arsenato de ferro hidratado recobrindo minerais e também com textura brotoidal, indicando precipitação a partir de soluções. Deste modo, a camada arsenato de ferro hidratado pode ser formada tanto *in situ*, proveniente da oxidação da arsenopirita, como a partir da precipitação de Fe^{+3} e As^{+5} dissolvidos. É provável que a primeira camada de arsenato de ferro sobre a arsenopirita reportada por Fernandez *et al.* (1995) represente a camada de oxidação da arsenopirita e que a segunda camada de arsenato de ferro tenha sido realmente precipitada a partir de As e Fe das soluções.

A camada de arsenato de ferro hidratado ocorre sobre arsenopirita com superfície lisa ou com alvéolos de dissolução em estágio inicial de desenvolvimento, estando ausente em grãos de arsenopirita com alvéolos bem desenvolvidos. A arsenopirita com alvéolos de dissolução bem desenvolvidos foram encontradas somente nos saprólitos, onde a porosidade é alta e a circulação de água é mais rápida (Lages, Antônio Pereira, mina do Chico Rei e N120 da mina de Passagem), porém mesmo nestes locais encontrou-se arsenopiritas com superfícies lisas e recobertas com a camada de arsenato de ferro hidratado, com grãos de escorodita precipitados sobre ela. Nesta situação específica a amostra deve ter passado por um processo de perda de água por evaporação, onde inicialmente a solução se tornou saturada levando a formação da camada hidratada de arsenato de ferro sobre a arsenopirita, porém com a continuidade da evaporação a solução passa a ficar supersaturada (Stumm & Morgan, 1996) e ocorre a precipitação dos grãos de escorodita sobre a camada hidratada e sobre outros minerais da amostra. A formação dos alvéolos sobre a arsenopirita estaria relacionada às condições de diluição apropriadas de modo que os produtos de oxidação formados na superfície da arsenopirita fossem lixiviados, não havendo a formação da

camada de arsenato de ferro hidratado, que funciona como um agente retardador da oxidação da arsenopirita.

Na época da seca, as amostras superficiais, ou mesmo no saprólito, estão sujeitas a oxidação. A exposição da arsenopirita ao ar úmido provoca sua oxidação superficial com a formação de hidróxido de Fe e arsenato de ferro, ao entrar em contato com água acidificada o hidróxido de Fe se dissolve e o Fe^{+3} funciona como agente oxidante, acelerando o ciclo de oxidação da arsenopirita (Nesbitt & Muir, 1998). Deste modo o ciclo anual das épocas úmidas e secas contribui para a aceleração da oxidação em superfície e no saprólito, e possivelmente com a formação dos alvéolos de dissolução na superfície da arsenopirita, uma vez que o hidróxido de ferro formado na época seca não deve ter uma distribuição uniforme sobre os cristais.

Em termos termodinâmicos, a escorodita é mais estável que o arsenato de ferro com baixa cristalinidade, por possuir menor energia livre de formação, -1280 kJ/mol e -1267 kJ/mol respectivamente. Pode-se esperar portanto que o arsenato de ferro com baixa cristalinidade se transforme em escorodita com o tempo (Welham *et al.*, 2000). A presença de minerais secundários de As com elevada cristalinidade, avaliada através da DRX, foi maior nos veios das Lages e da mina do Chico Rei do que nos veios da mina da Passagem e Antônio Pereira. O ambiente com maior acidez, como os veios das Lages e da mina do Chico Rei, é mais favorável à formação/transformação de minerais secundários de As com maior cristalinidade (Dove & Rimsditt, 1985; Krause & Ettel, 1988) do que aqueles com pH mais elevado, encontrados na mina de Passagem e em Antônio Pereira que tem capacidade de neutralização da acidez por possuírem rochas com carbonatos.

A participação de bactérias na oxidação da arsenopirita ocorre tanto em minas como em pilhas de rejeito (Ledin & Pedersen, 1996; Nordstron, & Southam, 1997), e acelera a oxidação da arsenopirita em até 2,5 vezes em relação à oxidação abiótica (McGuire *et al.*, 2001). A espécie de bactéria que participa da oxidação do sulfeto é condicionada pela temperatura e acidez do meio (Nordstron, & Southam, 1997; Edwards, *et al.*, 2000). Caso haja participação bacteriana na oxidação da arsenopirita nas minas do Chico Rei e Passagem, as condições de temperatura ($\sim 20^\circ\text{C}$) e acidez ($\text{pH} \sim 7$) das águas são favoráveis à espécie *Thiobacillus ferrooxidans*, embora as bactérias necessitem de um meio mais ácido, com pH variando entre 1 e 4 (Gould *et al.*, 1994). Entretanto, são citadas ocorrências de pequenas populações desta bactéria em rejeitos com pH alcalino, em torno de 8. Nestas condições as bactérias estão aderidas aos sulfetos e promovem

necessariamente o desenvolvimento de ambientes ácidos em nanoescala, fundamentais para sua sobrevivência (Nordstrom & Southam, 1997). Na mina de Passagem a oxidação de cristais de arsenopirita, levando a formação do arsenato de ferro, ao lado de cristais de ankerita, aparentemente não atacados, pode ser um exemplo do desenvolvimento de ambientes em nanoescala. Em outras circunstâncias porém, a oxidação da arsenopirita desenvolveu acidez suficiente para atacar os carbonatos, solubilizar o Ca e precipitar gipsita sobre a camada de arsenato de ferro hidratado.

Em algumas amostras de rochas com carbonatos, a formação da camada de arsenato de ferro pode provocar o retardamento da oxidação da arsenopirita e produção de acidez. Nestas circunstâncias a interação água-rocha resultou na elevação do pH das soluções nos poros, proporcionando a seqüência de precipitação de minerais: gipsita, óxido de ferro, carbonato de cálcio e magnésio, e a dissolução do arsenato de ferro.

4.5.2 Ambientes geoquímicos em subsuperfície

A característica hidrogeoquímica de cada aquífero é decorrente do somatório dos diferentes tipos de rocha e das mineralizações com as quais as águas interagem. Nos depósitos sem rochas carbonáticas, ou carbonato nos veios, como nas Lages e na mina do Chico Rei, há a tendência de formação de soluções mais ácidas em todo aquífero em modo geral.

As rochas carbonáticas da mina da Passagem estabelecem uma condição de contorno hidrogeoquímico alcalino. Embora as águas da mina tenham uma tendência a alcalinidade, soluções presumivelmente ácidas e saturadas em metais foram encontradas percolando veios de quartzo e arsenopirita e turmalinitos. Nos locais de percolação das soluções ácidas haviam minerais precipitados sobre as paredes da mina: escorodita, kankita, jarosita, e hidrônio-jarosita, o que sugere para as soluções um pH em torno de 2-3. Com maior distribuição na mina, as soluções alcalinas, com pH=8, gotejam com abundância do teto ou escorrem pelas paredes a partir de fraturas, e em muitos locais houve a precipitação de espeleotemas de carbonatos. Estas fontes pontuais de soluções aquosas ácidas e alcalinas ocorrem muitas vezes a poucos metros de distância entre si, nos locais com maior umidade da mina.

A heterogeneidade da composição química das águas da mina de Passagem pode ser decorrente de (i) razões água-rocha e velocidade de percolação diferenciadas: nas zonas densamente fraturadas ou com grande porosidade, ambas elevadas se comparadas com os veios, há a diluição dos metais dissolvidos, enquanto que nos veios, com percolação mais lenta e menor

volume de água há a saturação dos íons em solução e ocorre a precipitação de minerais secundários; (ii) locais diferentes de percolação das águas, uma vez que as rochas possuem uma distribuição heterogênea dos minerais, estando os sulfetos concentrados em veios e turmalinitos.

4.5.3 Liberação e retenção de As

A liberação do As a partir da arsenopirita e sua retenção via precipitação de minerais secundários de As e adsorção em outros minerais acontece em várias etapas e de modo distinto em superfície e subsuperfície.

A remoção, ou inexistência, do solo que recobria os veios em superfície possibilitou a exposição do seu produto de intemperismo, e como não há solo para proteger o material oxidado na superfície dos veios, ocorre a lixiviação, erosão e solubilização dos minerais secundários de As pelas águas pluviais, que carregam o As para o solo, o aquífero e os rios. Entretanto os minerais secundários de As formados apresentam comportamentos distintos: a escorodita é o mineral secundário de As mais estável, seguida do arsenato de ferro ou arsenato de ferro e cálcio com baixo grau de cristalinidade. Segundo Welham *et al.* (2000), o arsenato de ferro com baixa cristalinidade é cerca de 190 vezes mais solúvel que a escorodita. Isto implica que os veios da Lages tem maior capacidade de retenção de As, pois predomina a escorodita sobre o arsenato de ferro hidratado, do que os veios carbonatados de Antônio Pereira, onde os arsenatos de ferro e cálcio com baixo grau de cristalinidade são predominantes. Esta facilidade de lixiviação e erosão acelera a oxidação da arsenopirita por remover os minerais secundários de As e expor sua superfície à oxidação.

Em subsuperfície, num ambiente com umidade mais constante, porém com fluxo mais lento de água e protegido da chuva, do sol e da erosão, a oxidação da arsenopirita resultou na cristalização de escorodita nos veios com quartzo e arsenopirita (mina do Chico Rei e Passagem) e de arsenato de ferro de baixa cristalinidade, contendo cálcio, nos veios carbonatados (mina de Passagem). A substituição da arsenopirita por escorodita em veios sem porosidade na mina do Chico Rei implica na solubilização e transporte de metade do As oxidado. A razão de densidades arsenopirita/escorodita $\cong 2$ indica que a escorodita precisa do dobro do volume ocupado pela massa de arsenopirita substituída, o que implica que na ausência de espaço os hidroxianions de As são transportados em solução, podendo ser precipitados como escorodita em outros locais. O aumento do pH do meio promove a liberação de As a partir dissolução incongruente da escorodita, que tem como produto As solubilizado e goethita, que contém As. Porém mesmo em

ambiente com pH mais elevado foi observada a retenção de As em goethitas precipitadas diretamente a partir de soluções. O transporte e a re-precipitação do arsenato de ferro foi observada em algumas amostras, bem como a precipitação de escorodita sobre veios na parede da mina a partir de soluções saturadas. O que restringe uma maior solubilização de As é a lenta percolação da água, que impede a dissolução do arsenato de ferro, e a precipitação de goethita com As.

4.6 Conclusões

A paragênese mineral, o ambiente de oxidação (superficial ou sub-superficial), o volume de água disponível e sua renovação foram fatores decisivos na oxidação da arsenopirita, nos minerais secundários formados e no As solubilizado na água subterrânea.

A oxidação da arsenopirita em rochas sem carbonato (Lages e mina do Chico Rei) levou a formação de escorodita. Em superfície a oxidação foi mais intensa devido a ação intempérica sobre os veios, favorecida pela remoção da camada de oxidação que recobre os veios na época das chuvas. Em subsuperfície, com um regime mais restrito de circulação de águas, houve a substituição muitas vezes completa da arsenopirita pela escorodita. A dissolução incongruente da escorodita deu origem a goethita rica em As.

Em rochas e veios com carbonatos (Antônio Pereira, mina de Passagem) os minerais secundários de As possuíam Ca como constituinte (yukonite, kolfanite, wallkilldellite) ou como impureza. O pH alcalino do ambiente dificultou a formação de escorodita, levando à formação de arsenatos de ferro com baixa cristalinidade, tendo Ca e S em menores quantidades. O arsenato de ferro forma camadas hidratadas que recobrem a maioria dos cristais de arsenopirita. Em subsuperfície houve ainda a precipitação de gipsita.

Os modelos diretos da interação água-rocha indicaram que a reação das soluções com a paragênese quartzo-arsenopirita produziria as maiores quantidades de As solubilizado, porém nas amostras naturais ocorreu o contrário: as maiores concentrações de As foram encontradas nas águas da mina de Passagem, com rochas ricas em carbonato. Este fato pode estar relacionado com a maior solubilidade do arsenato de ferro com baixa cristalinidade, que recobre os grãos de arsenopirita na mina de Passagem, em relação à escorodita que ocorre na mina do Chico Rei. O modelo que mais se aproximou da concentração de As e da composição química das águas das minas foi o que utilizou a paragênese escorodita-gipsita-ankerita na interação água-rocha.

Pode-se afirmar que a validade dos resultados obtidos em modelos hidrogeoquímicos da interação água-rocha depende, entre outros fatores, de uma minuciosa caracterização mineralógica e textural das rochas, via estudos por DRX e MEV, para o fornecimento de subsídios consistentes a modelagem. Mesmo assim podem haver problemas uma vez que os programas trabalham com o equilíbrio das reações químicas, sem levar em consideração aspectos cinéticos ou mesmo de estabilidade físico-química dos minerais, o que pode resultar em soluções com composições químicas que não correspondam a realidade.

A presença de As^{3+} e SO_4^{2-} nas águas das minas do Chico Rei e Passagem é um indício da continuidade da oxidação da arsenopirita, apesar das coberturas de minerais secundários de As sobre a maioria dos cristais de arsenopirita. Entretanto o As^{5+} , a principal espécie de As nas águas das minas com pelo menos 95% da concentração total, deve ser originário da dissolução total, ou incongruente, do arsenato de ferro com baixa cristalinidade na mina de Passagem e da escorodita na mina do Chico Rei. O sulfato poderia vir também da dissolução da gipsita.

A liberação do As para as águas superficiais e subterrâneas ocorre por etapas: da oxidação da arsenopirita uma parte do As pode ser solubilizado e outra parte participaria da formação de arsenato de ferro ou escorodita, da dissolução total ou incongruente dos minerais secundários de As haveria a retenção de parte do As como impureza ou adsorvido em óxido de ferro e outra parte seria solubilizada. A presença de carbonatos nas mineralizações sulfetadas neutraliza a drenagem ácida, formada a partir da oxidação dos sulfetos, e favorece a retenção de metais como Cu, Cd, Pb e Zn, via co-precipitação ou adsorção em óxidos de ferro. Entretanto, no caso do As, o pH neutro a alcalino induz a liberação do As em solução através da dissolução dos minerais secundários de As.

4.7 Referências Bibliográficas

- Al, T.A.; Martin, C.J.; Blowes, D.W. 2000. Carbonate-mineral/water interactions in sulphide-rich mine tailings. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **64** (230):3933-3948.
- Alpers, C.N.; Blowes, D.W.; Nordstrom, D.K.; Jambor, J.L. 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In J.L. Jambor, D.W. Blowes (eds): *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Short course handbook, v.22: 247-270.
- Armienta, M.A.; Villaseñor, G.; Rodriguez, R.; Ongley, L.K.; Mango, H. 2001. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*, **40** (4-5): 571-581.
- Ball, J.W.; Nordstrom, D.K. 1991. *WATEQF4 – User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129, 185p.

- Boone, D.R.; Liu, Y.; Zhao, Z.; Balkwill, D.L.; Drake, G.R.; Jambor, J.L. 1995. *Bacillus infernus* sp. nov. Fe(III) and Mn(IV) reducing anaerobe from terrestrial subsurface. *Intl. J. Sys. Bacteriol.*, **45**:441-448.
- Bowell, R.J. 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, **9**: 279-286.
- Bowell, R.J.; Morley, N.H.; Din, V.K. 1994. Arsenic speciation in soil porewaters from the Ashanti mine, Ghana. *Applied Geochemistry*, **9**: 15-22.
- Cavalcanti, J.A.D. 1999. *Mineralização aurífera de Lages-Antônio Dias, Ouro Preto, Minas Gerais: Controles Lito-estratigráficos e Estruturais*. Instituto de Geociências /Unicamp, Campinas, Dissertação de Mestrado, 108p.
- Dorr II, J. V. N. 1969. *Physiographic, stratigraphic and structural development of the QF, Brazil*. Washington, DNPM/USGS. 109p. (Prof. Paper 641-A).
- Dove, P.M.; Rimstidt, D. 1985. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, **70**: 838-844.
- Eary, L.E.; Schramke, J.A., 1990. Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen. In D.C. Melchior, R.L. Bassett (eds.) *Chemical modeling of Aqueous Systems II*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC, pp.379-396.
- Edwards, K.J.; Bond, P.L.; Druschel, G.K.; McGuire, M.M.; Hamers, R.J.; Banfield, J.F. 2000. Geochemical and biological aspects of sulphide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, **169**: 383-397.
- Fernandez, M.G.M.; Mustin, C.; Donato, P.; Barres, O.; Marion, P.; Berthelin, J. 1995 Occurrences at mineral-bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*, **46** (1):13-21.
- Gould, W.D.; Bechard, G.; Lortie, L. 1994. The nature and role of microorganisms in the tailings environment. In J.L. Jambor, D.W. Blowes (eds): *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Short course handbook, v.22: 185-199.
- Juillot, F.; Ildefonse, Ph.; Morin, G.; Calas, G.; Kersabiec, A.M. 1999. Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry*, **14**: 1031-1048.
- Krause, E.; Ettel, V.A. 1988. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: new data and further discussion. *American Mineralogist*, **73**: 850-854.
- Languimuir, D.; Mahoney, J.; McDonald, A.; Rowson, J. 1999. Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** (19-20): 3379-3394.
- Ledin, M.; Pedersen, K. 1996. The environmental impact of mine wastes – Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, **41**: 67-108.
- Manning, B.A.; Goldberg, S., 1996. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals*, **44**(5): 609-623.
- Manning, B.A.; Goldberg, S., 1997. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*, **31**: 2005-2011.
- McGuire, M.M.; Edwards, K.J.; Banfield, J.F.; Hamers, R.J. 2001a. Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65** (8): 1243-1258.

- McGuire, M.M.; Jallad, K.N.; Ben-Amotz, D.; Hamers, R.J. 2001b. Chemical mapping of elemental sulfur on pyrite and arsenopyrite surfaces using near-infrared Raman imaging microscopy. *Applied Surface Science*, **178**: 105-115.
- Nesbitt, H.W. & Muir, I.J. 1998. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineralogy and Petrology*, **62**:123-144.
- Nesbitt, H.W.; Muir, I.J. & Pratt, A.R. 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(9): 1773-1786.
- Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N.. 1999. Geochemistry of acidic mine waters. In G.S. Plumlee, M.J. Logsdon, (eds.) *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues*. Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, V. 6A, pp. 133-160.
- Nordstrom, D.K.; Southam, G. 1997. Geomicrobiology of sulphide mineral oxidation. In J.F. Banfield.; K.H. Nealson (eds.) *Geomicrobiology – Interactions between microbes and minerals*. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., v. 35: 361-390p.
- Oliveira, F.R. 1998. *Contribuição ao estudo da geologia estrutural e da gênese do depósito aurífero de Passagem de Mariana – MG*. Instituto de Geociências /Unicamp, Campinas, Dissertação de Mestrado, 127p.
- Parkhurst, D. & Appelo, C.A.J. 1999. *User's guide to PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. USGS Water-Resources Investigations Report no 99-4259, 312p.
- Plumlee, G.S. (1999) The environmental geology of mineral deposits. In G.S. Plumlee, M.J. Logsdon, (eds.) *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues*. Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, V. 6A, pp. 71-116.
- Ribeiro, R.K. 1998. *Mineralogia, geoquímica e gênese das ocorrências auríferas no flanco norte do anticlinal de Mariana, Quadrilátero Ferrífero: uma nova tipologia de minério denominada Bugre*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 115p.
- Smedley, P. 1996. Arsenic in groundwater in Ghana. *Journal of African Earth Sciences*, **22**(4): 459-470.
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. 2002 A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters Source and behaviour of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**: 517-568
- Smedley, P.L.; Nicolli, H.B.; Macdonald, D.M.J.; Barros, A.J.; Tullio, J.O. 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, **17**: 259 –284.
- Vial, D.S. 1988. Mina de Ouro de Passagem de Mariana, Minas Gerais. In: C. Schobbenhaus, C.E.S. Coelho (eds) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM, CVRD, v3: p.421-430.
- Vink, B.W. 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, **130**: 21-30.
- Voigt, D.E.; Brantley, S.L.; Hennet, R.J.C. 1996. Chemical Fixation of arsenic in contaminated soils. *Applied Geochemistry*, **11**: 633-643.
- Welham, N.J.; Malatt, K.A.; Vukcevic, S. 2000. The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems – a review. *Minerals Engineering*, **13** (8-9): 911-931.

Whiting K. S. 1992. *The thermodynamics and geochemistry of arsenic, with application to subsurface waters at the Sharon Steel Superfund Site at Midvale, Utah*. Colorado School of Mines, Golden, CO MS Thesis.

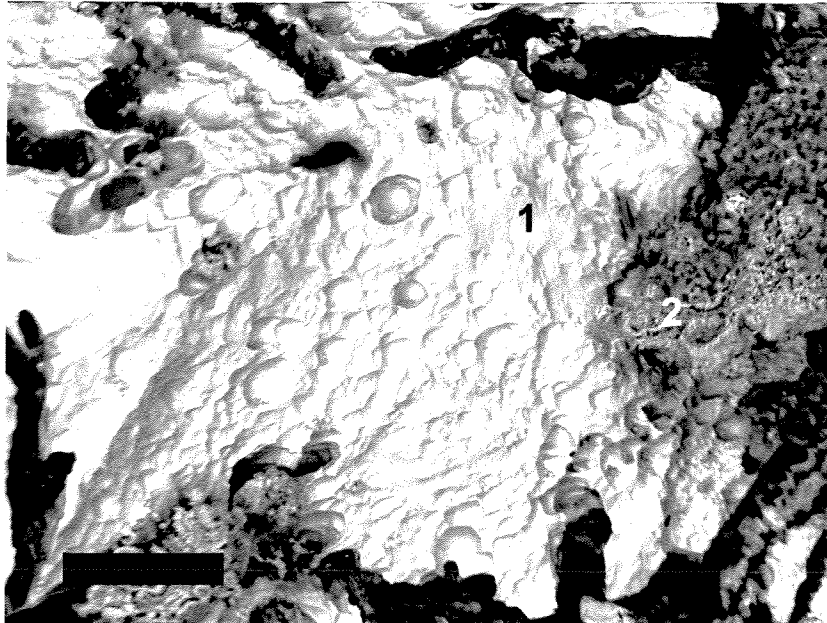


Figura 4.2: Cristal de arsenopirita (1) com alvéolos de dissolução ao lado de escorodita (2). Escala: 20 μm . Veio superficial de quartzo-arsenopirita, Lages.

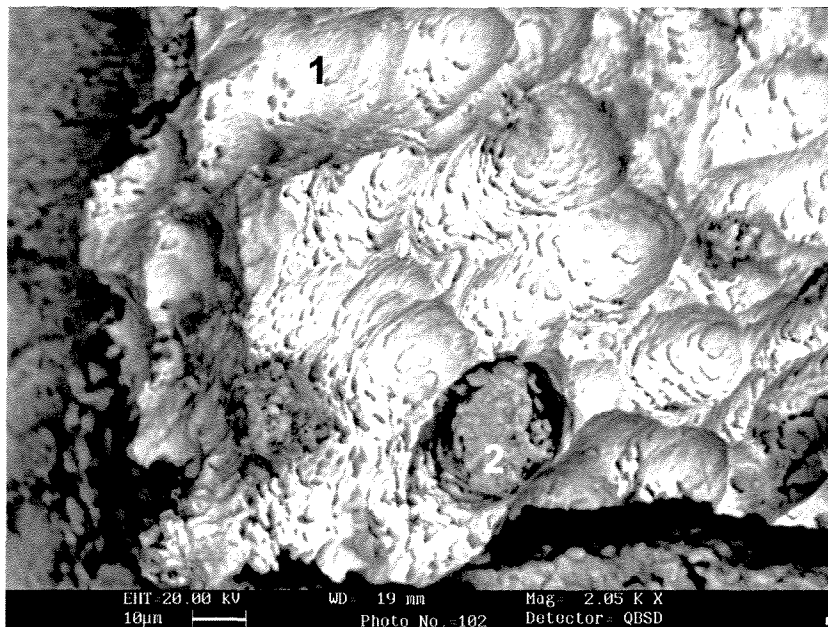


Figura 4.3: Alvéolos de dissolução na arsenopirita (1) com inúmeros pontos de corrosão no interior, grão de escorodita (2) precipitado no interior de um dos alvéolos. Veio superficial de quartzo-arsenopirita, Lages.

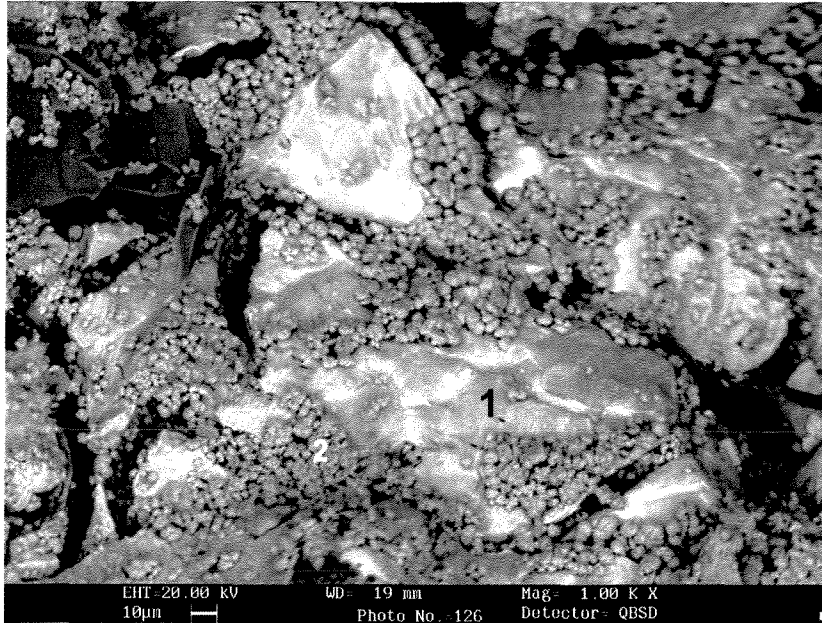


Figura 4.4: Camada de arsenato de ferro hidratada (1), com gretas de dissecação, sobre arsenopirita (mineral branco que aparece sob as gretas de contração) e grãos de escorodita (2) precipitados sobre a camada de arsenato de ferro e sobre outros minerais (vide canto superior esquerdo da figura). Veio superficial de quartzo-arsenopirita, Lages.

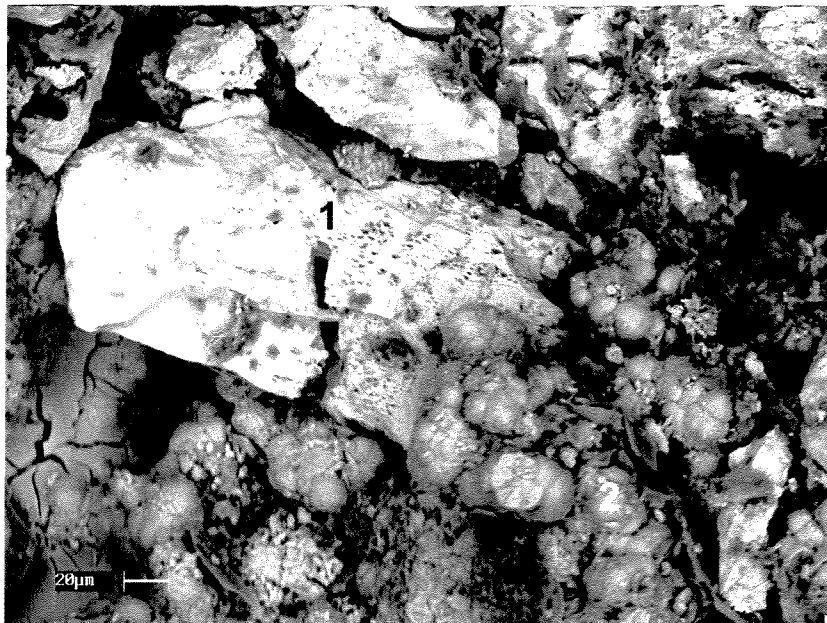


Figura 4.5: Arsenopirita (1), com inúmeras cavidades de corrosão em sua superfície, ao lado de goethita (2), rica em As (~5%), precipitada na porosidade secundária desenvolvida em função da oxidação da rocha. Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei.

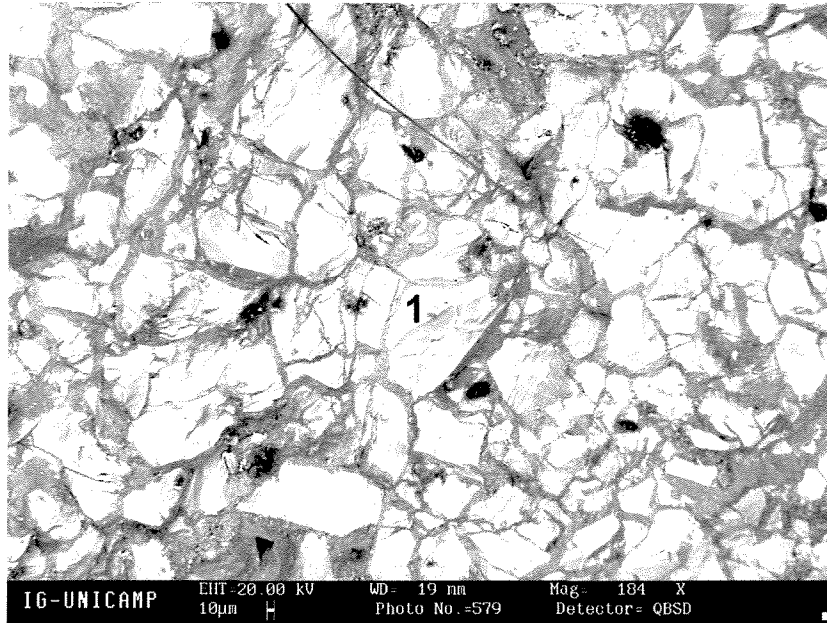


Figura 4.6: Amostra de veio de quartzo-arsenopirita bandado onde a ocorre a substituição da arsenopirita (1) pela escorodita (2) através de bordas e fraturas dos cristais de arsenopirita. Notar o aspecto maciço da escorodita. Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei.

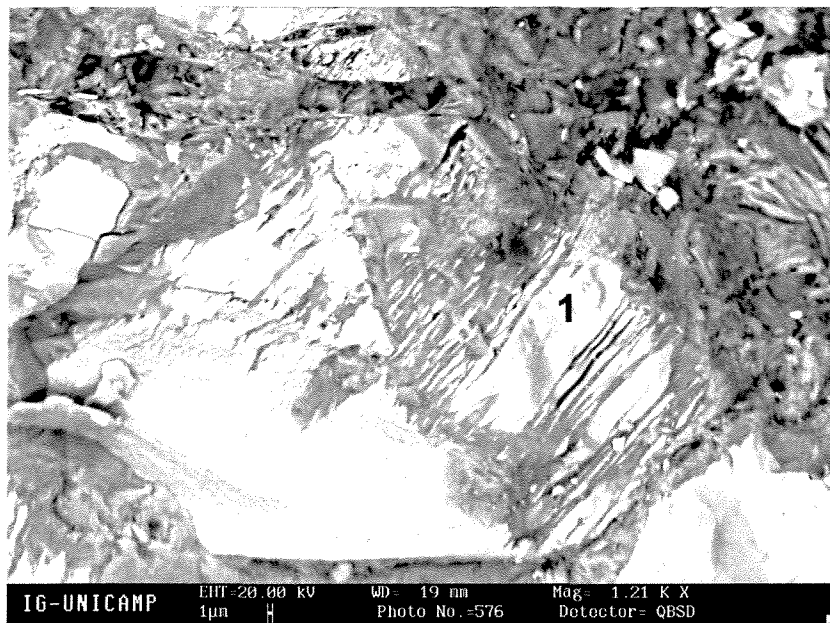


Figura 4.7: Detalhe da Fig. 4.6 Notar as frentes irregulares de oxidação nos cristais de arsenopirita (1) e o aspecto maciço da amostra, sugerindo a ocorrência de difusão atômica como meio de entrada (H_2O , O_2) e saída (Fe, As, S) de matéria, uma vez que a escorodita (2) precisa do dobro do volume ocupado pela arsenopirita para uma substituição completa da mesma. Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei.

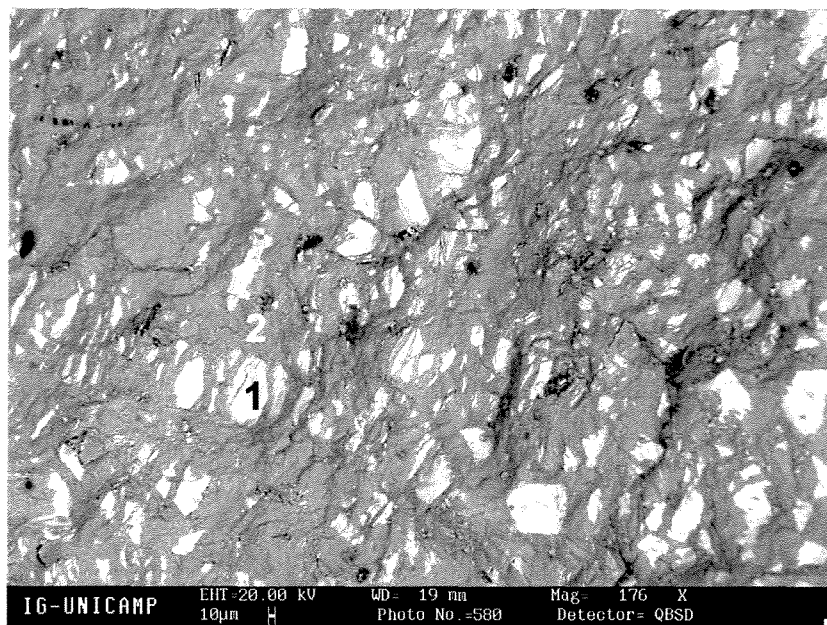


Figura 4.8: Parte da amostra próxima à borda do veio bandado de quartzo-arsenopirita, mostrado na Fig. 4.6, onde a arsenopirita (1) foi praticamente toda substituída pela escorodita (2). Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei.

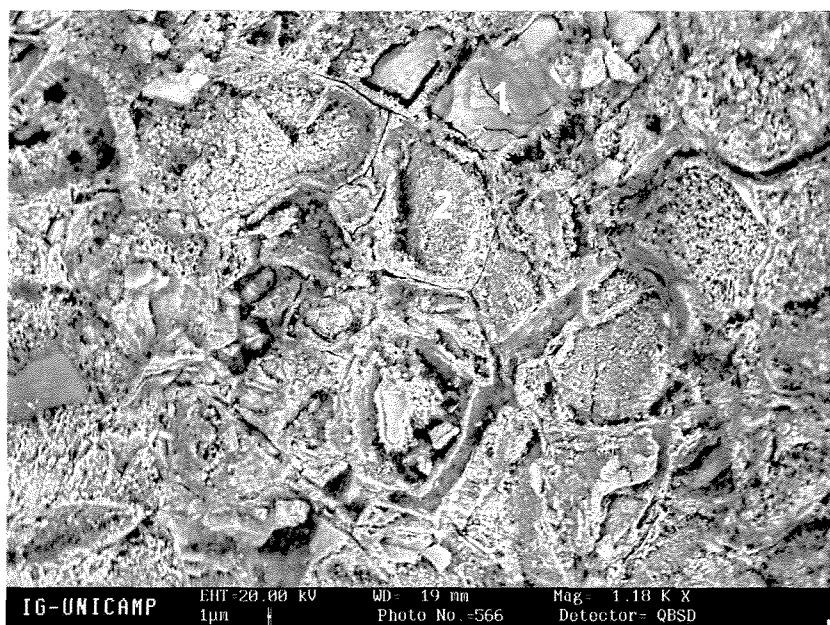


Figura 4.9: Superfície do veio de quartzo-arsenopirita (Fig. 4.6 —4.8) onde a arsenopirita foi totalmente substituída, e restos da escorodita (1) que devido ao processo de dissolução incongruente perde As e se transforma em óxido de ferro (2) com As. Notar o aspecto maciço da escorodita e poroso do óxido de ferro. Veio de quartzo-arsenopirita, Mina do Chico Rei.

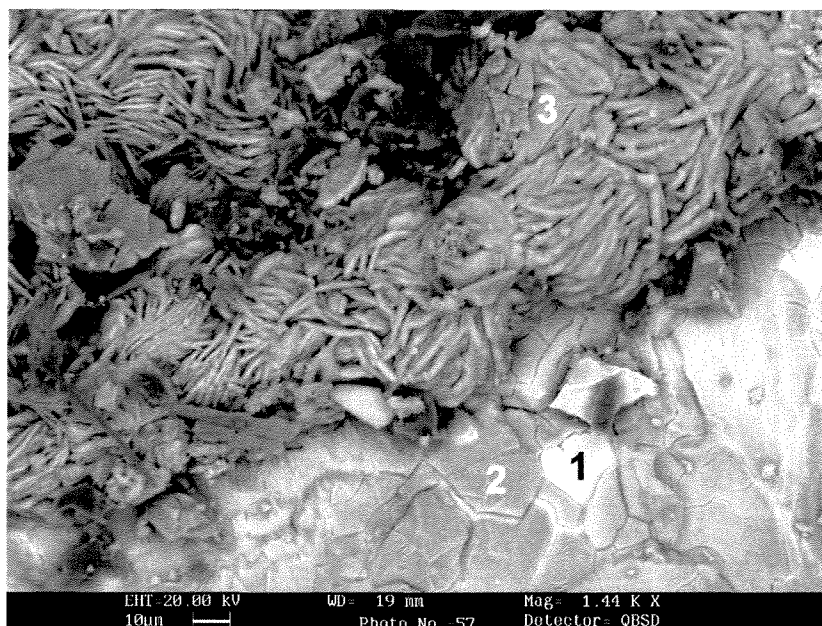


Figura 4.10: Arsenopirita (1) recoberta pela camada de arsenato de ferro hidratada (2) composta por $\text{FeAsO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com traços de Ca, S. Sobre a camada de arsenato de ferro houve a precipitação de cristais fibrosos (3) compostos por FeCaAsO . Veio superficial de quartzo-carbonato-arsenopirita, Antônio Pereira.

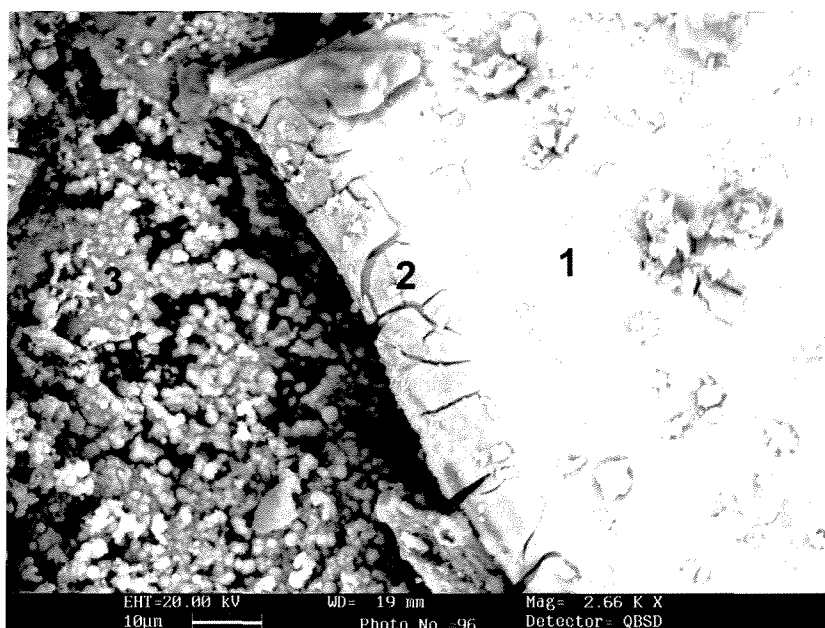


Figura 4.11: Contato contínuo e irregular entre arsenopirita (1) e camada de arsenato de ferro hidratado (2). Notar as rachaduras no arsenato de ferro em função da perda de água de hidratação durante a secagem da amostra. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120.

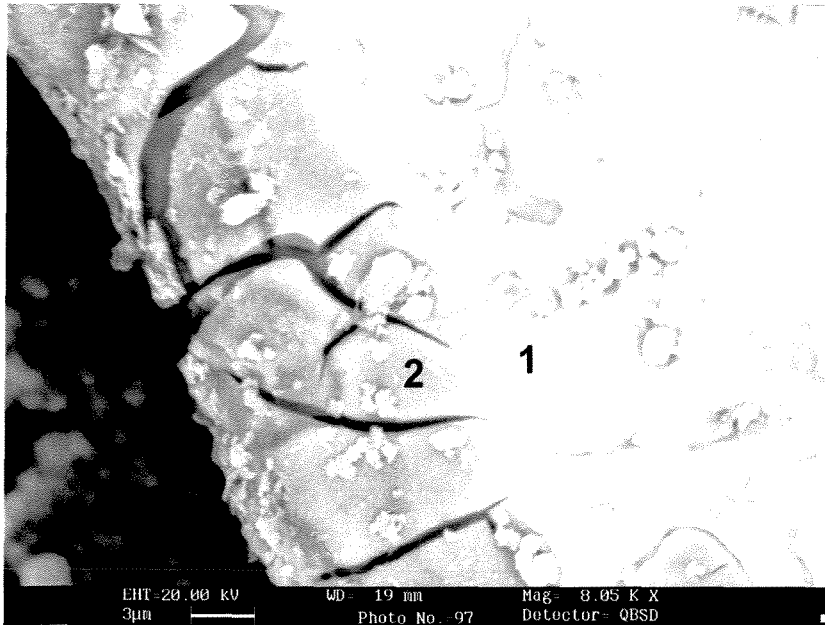


Figura 4.12: Detalhe da Fig. 4.11. A camada de ferro hidratado (1) substitui a arsenopirita do mesmo modo que a escorodita substitui a arsenopirita na mina do Chico Rei, Fig. 4.6-4.8, o contato é a superfície de oxidação da arsenopirita. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120.

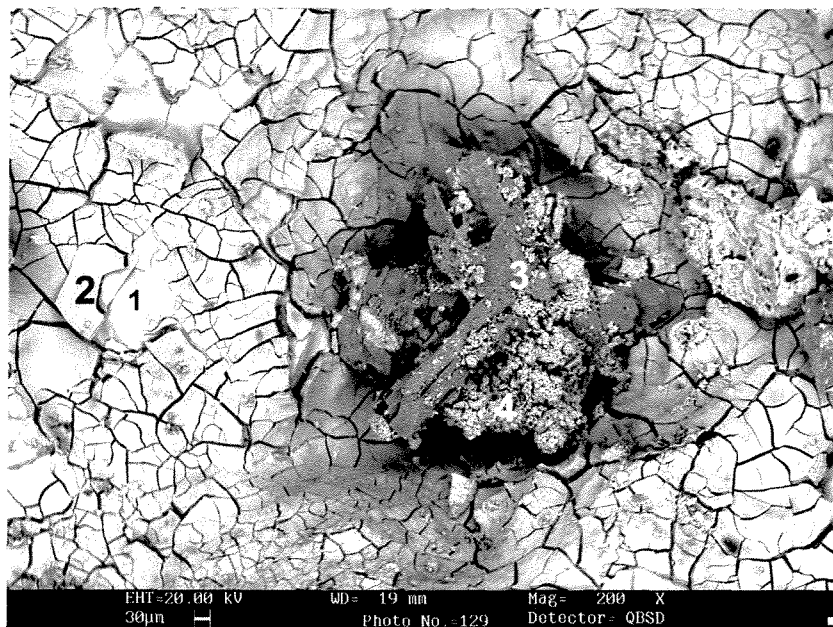


Figura 4.13: Poro secundário com cristal de arsenopirita (1) recoberto pela camada de arsenato de ferro hidratado (2) que envolve todo o poro. No centro do poro houve a precipitação de gipsita (3) e óxido de ferro com As, indicando uma sequência de precipitações relacionada com a elevação de pH do meio. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120.

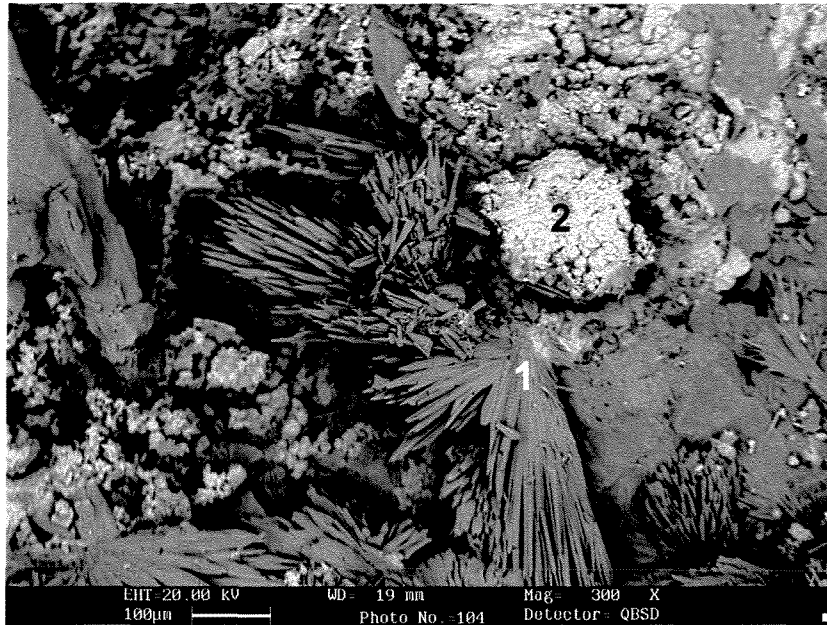


Figura 4.14: Cristais secundários de dolomita (1) e óxido de ferro com As (2) precipitados em porosidade secundária da rocha. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120.

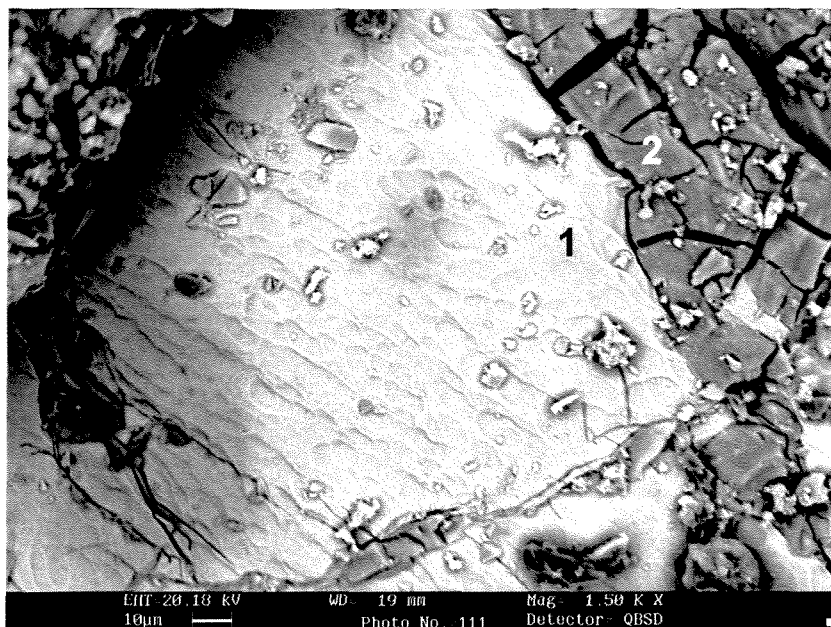


Figura 4.15: Na superfície da arsenopirita (1) das rochas com carbonato apresenta os alvéolos de oxidação são pouco desenvolvidos em comparação com aqueles observados nas amostras de veios com quartzo-arsenopirita das Lages e mina do Chico Rei (Fig.4.2, 4.3 e 4.5). Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N120.

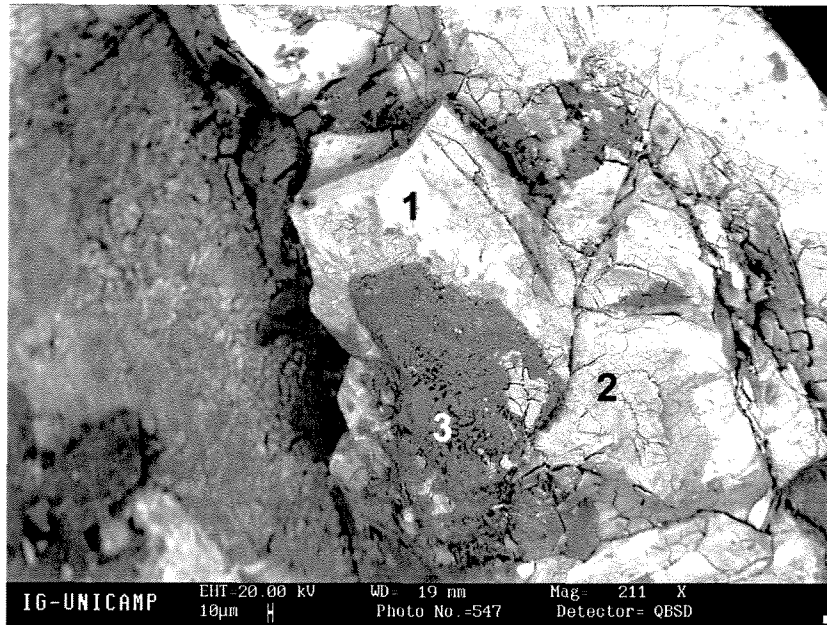


Figura 4.16: Camada de gipsita (3) recobrando arsenato de ferro hidratado (2) e arsenopirita (1). Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N315.

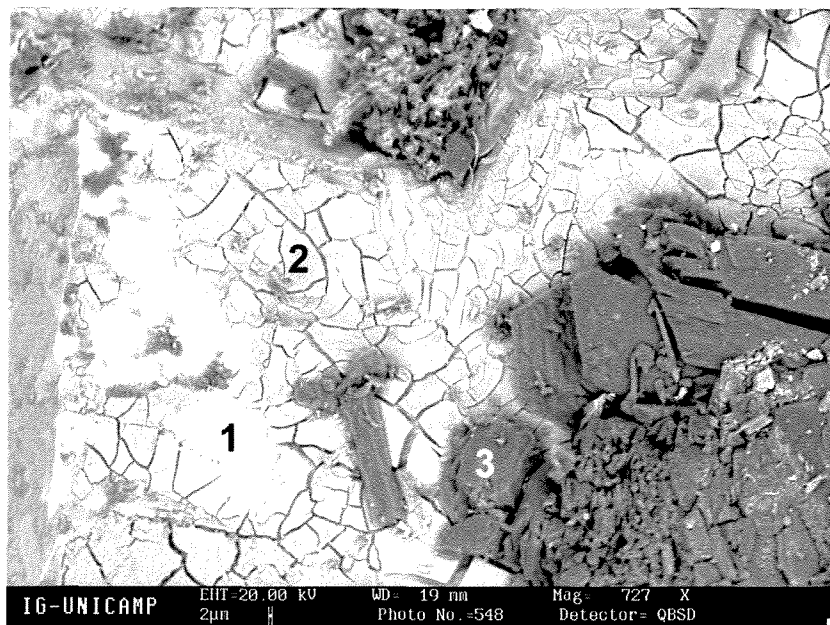


Figura 4.17: Detalhe da Fig. 4.16. Veio de quartzo-carbonato-arsenopirita, Mina de Passagem, N315.

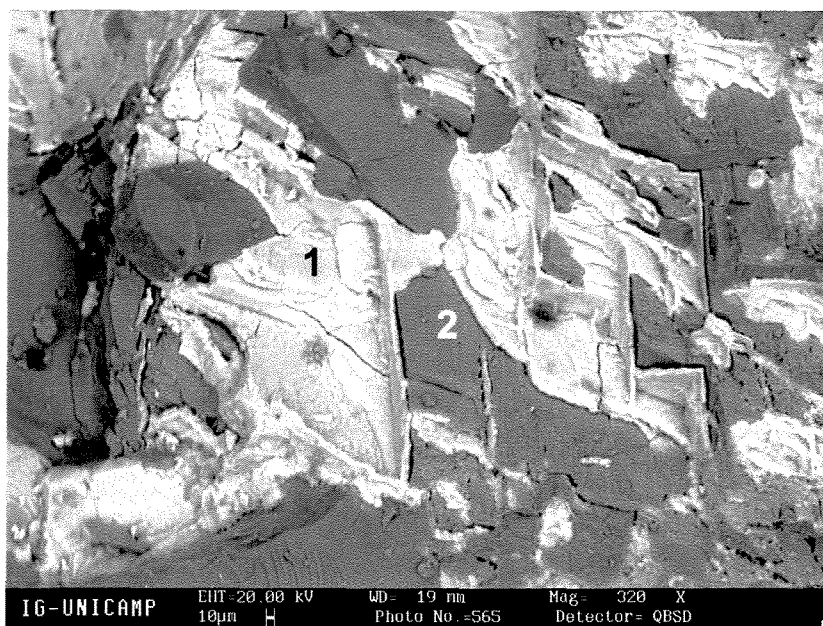


Figura 4.18: Arsenato de ferro (1) ao lado de ankerita (2). A camada de arsenato de ferro, proveniente da oxidação da arsenopirita, deveria estar envolvendo completamente os cristais de arsenopirita, ao se quebrar a amostra os cristais de arsenopirita devem ter se desprendido. Notar que a ankerita não possui sinais de dissolução. Veio de quartzo-arsenopirita-carbonato, Mina de Passagem, N315.

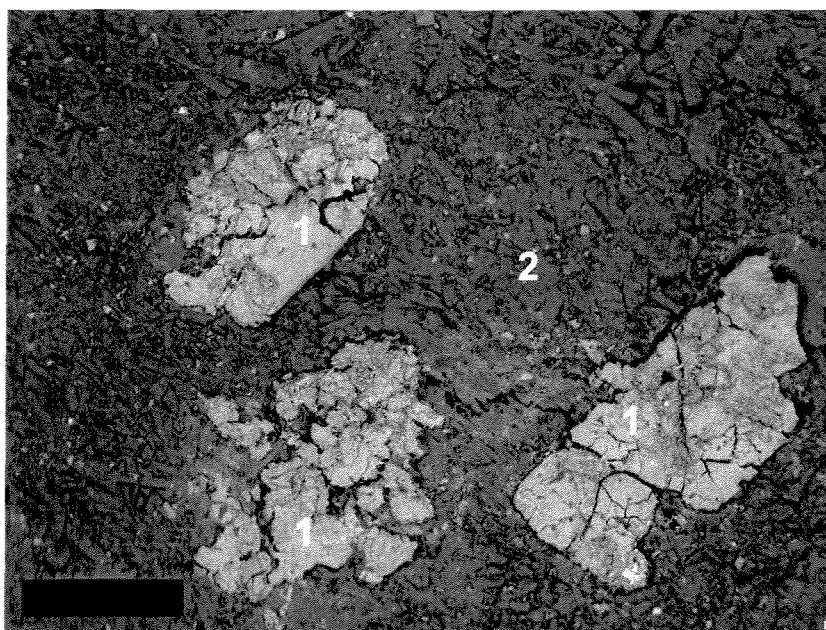


Figura 4.19: Pseudomorfos de arsenopirita (1) substituídos por FeAsCaO em meio a massa de turmalinas (2) inalteradas. Notar que o FeAsCaO ocorre somente nos locais onde havia arsenopirita, não podendo ser uma precipitação a partir de soluções. Turmalinito, Mina da Passagem, N265. Escala: $400\mu\text{m}$.

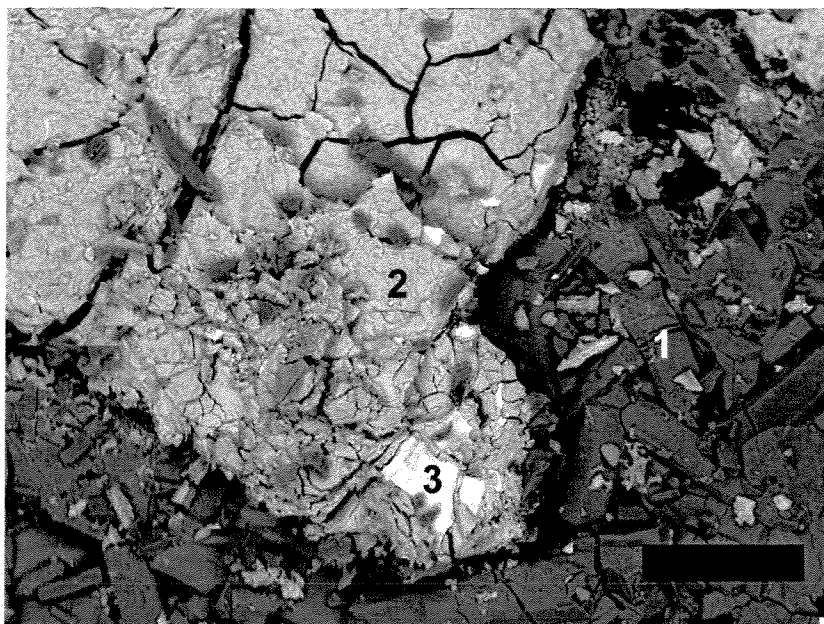


Figura 4.20: Detalhe da Fig. 4.20 mostrando os cristais de turmalina (1) frescos ao lado do pseudomorfo (FeAsCaO) de arsenopirita (2) e restos de arsenopirita (3). Turmalinito, Mina de Passagem, N265. Escala: $80\mu\text{m}$

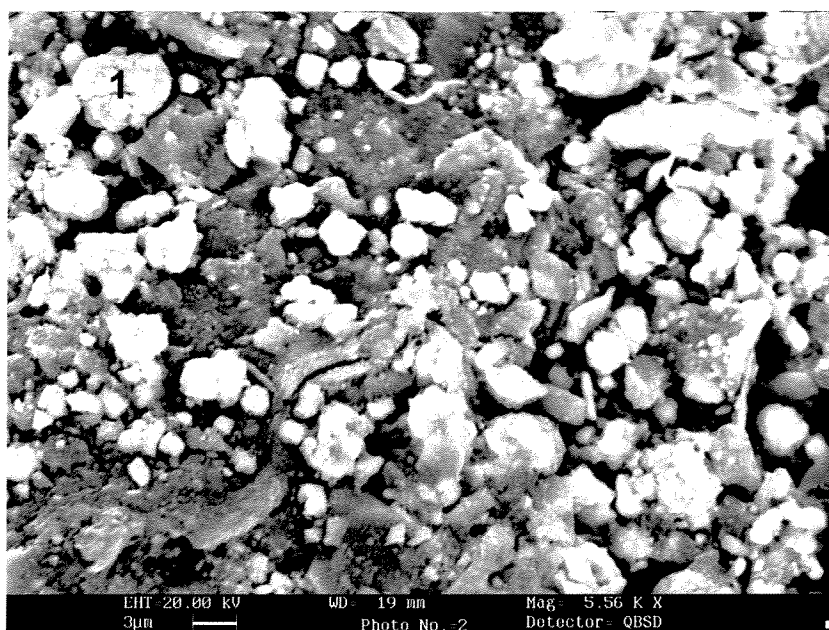


Figura 4.21: Cristais granulares brancos (1) de escoroditas precipitados sobre parede da mina próximo a veio de quartzo-arsenopirita, a amostra macroscópica possui cor verde-amarelada. Precipitação sobre parede da mina de Passagem, N120,

Capítulo 5 – Considerações Finais

A exploração aurífera no Quadrilátero Ferrífero produziu passivos ambientais em solos, sedimentos e águas superficiais, e provavelmente em águas subterrâneas. Os rejeitos lançados nas drenagens, ou estocados em suas proximidades, foram dispersados ao longo dos leitos dos rios com o passar do tempo, e também soterrados pelo assoreamento dos rios devido ao desmatamento ocorrido na região, embora ainda haja o aporte de sedimentos contaminados devido à erosão das pilhas de rejeito e de solos naturalmente contaminados. O passivo ambiental ocorre nas proximidades das minerações e também disperso nos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios das Velhas, Carmo e Conceição, onde existem importantes depósitos auríferos.

Nos sedimentos soterrados e nas pilhas de rejeito, onde o As está associado a óxidos de ferro e sulfetos, ocorre uma liberação constante de As para a água, conforme observado nas bacias dos rios das Velhas e do Carmo. As pilhas de rejeito situadas ao longo do ribeirão do Cardoso (bacia do rio das Velhas em Nova Lima) costumam liberar uma quantidade maior de As que os sedimentos. O soterramento dos sedimentos ameniza a situação momentaneamente retardando a liberação do As para a água superficial, porém não resolve o problema. Mudanças nas condições físico-químicas dos sedimentos podem incrementar a liberação de As. A degradação de matéria orgânica presente nos sedimentos, devido ao lançamento dos esgotos não tratados nos rios, pode provocar a formação de um ambiente redutor com dissolução de goethitas e liberação de As adsorvido; num ambiente oxidante, outra possibilidade seria a continuidade da oxidação de sulfetos com liberação de As. A escavação dos sedimentos, por garimpeiros ou para outra finalidade qualquer, pode provocar um aumento da liberação de As para as águas superficiais.

A atuação do intemperismo sobre as rochas mineralizadas promove a oxidação da arsenopirita e liberação gradual do As em várias etapas. O As liberado pela oxidação da arsenopirita pode tanto ser retido em fases secundárias de As ou óxidos de ferro, como solubilizado por água superficial ou subterrânea. Os minerais secundários de As podem ser posteriormente dissolvidos, o As liberado pode ser retido em óxidos de ferro ou permanecer em solução. Em superfície a oxidação da arsenopirita pode ser acelerada em função da erosão da camada de oxidação dos veios nos períodos de chuva e exposição do sulfeto ao oxigênio e água.

As rochas mineralizadas com carbonato possuem menor capacidade de retenção do As, devido à formação de arsenatos de ferro com baixa cristalinidade e maior solubilidade, do que as rochas mineralizadas sem carbonato, onde a formação de escorodita é mais freqüente.

Em relação à saúde pública, deve-se efetuar um monitoramento constante quanto a presença de As para se evitar o consumo de águas contaminadas. As águas superficiais que apresentaram maiores concentrações de As foram aquelas próximas a minas de ouro (em operação ou fechadas) ou pilhas de rejeitos, porém deve-se ressaltar que pode haver uma dispersão de sedimentos contaminados ao longo da rede de drenagens, conforme ocorreu nos rios das Velhas e do Carmo. Além disso, foram encontrados sedimentos com concentrações relativamente elevadas de As em regiões sem ocorrências de mineralizações auríferas, o que pode indicar a presença de As dissolvido nestas drenagens. Nas águas subterrâneas, coletadas em nascentes ou extraídas de poços artesianos, as maiores possibilidades de ocorrência de As estão associadas aos aquíferos hospedados nas rochas com mineralização aurífera sulfetada, onde foi constatada inclusive a presença de As^{3+} , ou em locais onde soluções contaminadas, oriundas da percolação por pilhas de rejeito ou de água de poros de sedimentos contaminados, possam alcançar a água subterrânea.

Independente do consumo de água, recomenda-se (i) a identificação de todos os locais com acúmulo de rejeitos de minério ou rejeitos de processos industriais, relativos ao refino do ouro, produzidos no passado e no presente, (ii) o monitoramento permanentemente destes locais quanto à liberação de As para as águas superficiais e subterrâneas, (iii) o estudo da água subterrânea em todo o Quadrilátero Ferrífero; e (iv) o monitoramento humano em outras regiões do Quadrilátero Ferrífero.

Uma síntese da trajetória do As no Quadrilátero Ferrífero, com os principais processos e produtos relativos à liberação e retenção de As identificados, é apresentada na Fig. 5.1.

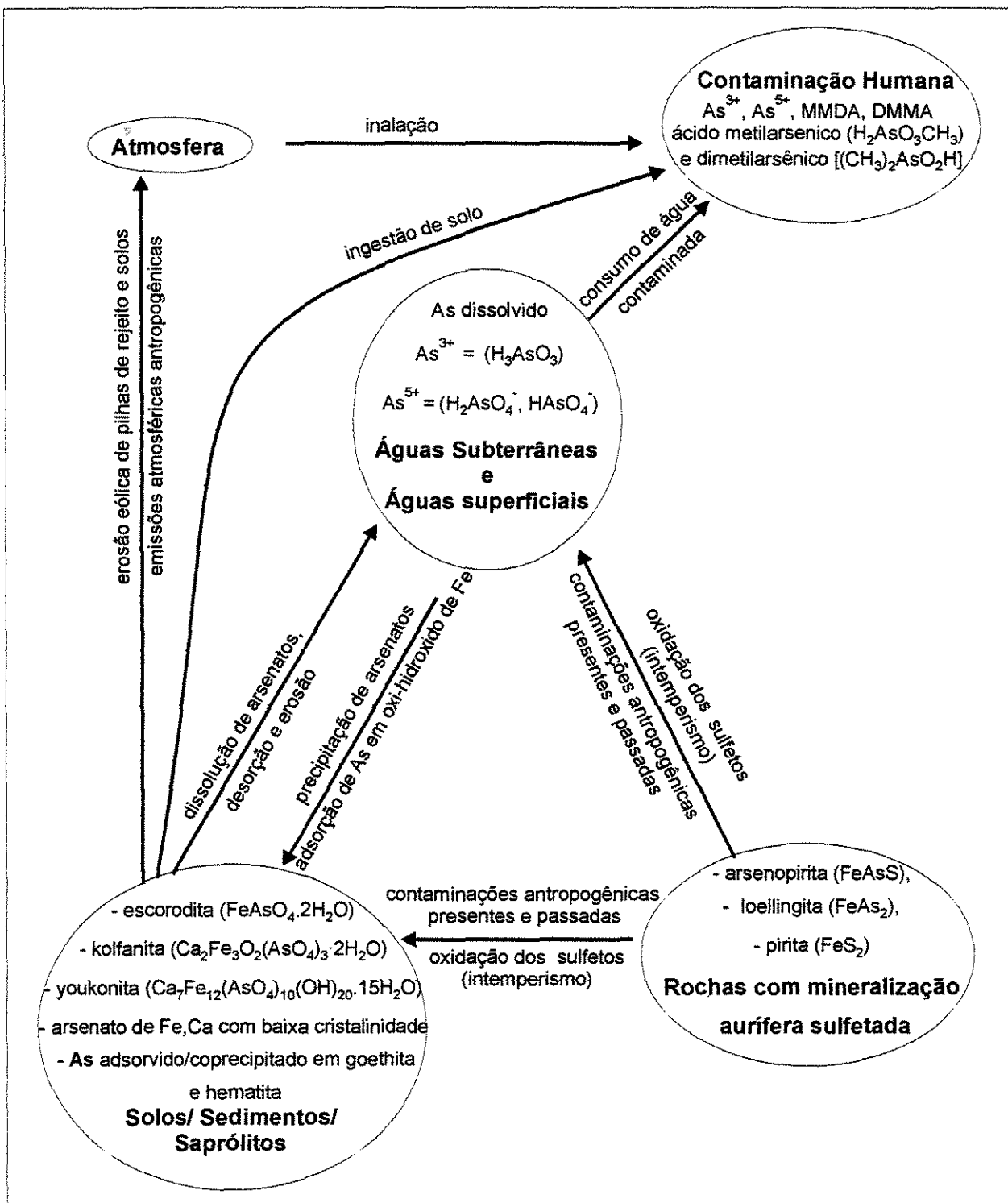


Figura 5.1: Diagrama esquemático da trajetória do As no Quadrilátero Ferrífero, com os principais processos físicos e químicos e os produtos formados.

Anexos

ARSENIC IN WATER AND SEDIMENT IN THE IRON QUADRANGLE, STATE OF MINAS GERAIS, BRAZIL

RICARDO PEROBELLI BORBA¹, BERNARDINO RIBEIRO FIGUEIREDO², BARRY RAWLINS³
AND JÖRG MATSCHULLAT⁴

ABSTRACT Since the end of 17th century, the Iron Quadrangle in the State of Minas Gerais has been known as one of the most famous gold producing regions in Brazil. Gold was initially produced from alluvial placers and oxidation zones and, finally from primary ores in modern times. Total gold production must have exceeded 1300 t in all history. Only in the very famous Morro Velho mine around 600-t gold has been produced since 1834. The gold ore is rich in arsenic with the As/Au ratios ranging from 300 to 3000 among the several deposits. The arsenic in rocks and ores (pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite) undergo oxidation during the weathering processes and part of the arsenic is naturally liberated into the environment. Since the tailings produced in the past were discharged directly into drainage until 1980, the amount of arsenic that entered the drainage systems must have exceeded 390000 t in the whole region. In the Iron Quadrangle region, the highest arsenic concentrations in water and sediment occur near the mining areas where the river sediments were contaminated by tailing discharge since colonial times. In surface drainage water, the dissolved arsenic concentration ranges from <2 to >160 mg/L, and from <20 to >2830 mg/kg in the stream sediments. Although the present mine operations do not contribute significantly to contamination of the rivers, there are a potential risk for arsenic hazard in some areas induced by, for instance, dispersion of old tailings by flooding, occupation of polluted soils and consumption of contaminated surface and underground water.

Keywords: arsenic, water, groundwater, sediment, tailings, contamination, gold mining, arsenopyrite, Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil

INTRODUCTION Occupying the southeast portion of the Cráton do São Francisco, the Iron Quadrangle encompasses four main lithostratigraphic units: granite-gneiss metamorphic complexes, the Archean greenstone belt sequence, called Rio das Velhas Supergroup, Paleoproterozoic metasediments and metavulcanics of the Minas Supergroup, and metasediments of the Itacolomi Group (Dorr 1969). The main gold deposits are found along shear zones that cut rocks of the Nova Lima group, base of the Rio das Velhas Supergroup. Gold deposits from Nova Lima and Santa Barbara, Morro Velho, Raposos, Cuiabá and São Bento districts are mainly associated with pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite-bearing banded iron formations (Vieira 1988, Vieira 1991, Ribeiro-Rodrigues 1997). In the Ouro Preto-Mariana district, the Passagem de Mariana deposit is located close to the contact between the rocks of the Nova Lima Group and the Minas Supergroup. The gold mining, very rich in arsenopyrite, occurs in quartz and carbonate veins, hosted in BIF, tourmalinite, phyllite and quartzite (Vial 1988, Oliveira 1998).

The presence of arsenic in primary gold ore in the Iron Quadrangle is therefore conspicuous either as discrete minerals, such as arsenopyrite and loellingite, or as the impurity in the remaining sulfides, mainly in pyrite. The ratio As/Au in these ores can vary considerably in the interval of 300 to 3.000. Geochemical studies focusing on arsenic in the Iron Quadrangle have already been carried out in the past, oriented towards mineral prospecting, including the one carried out by the Research Company of Mineral Resources (Oliveira *et al.* 1979), as well as for environmental evaluation (Eleutério 1997) and human monitoring (Matschullat *et al.* 2000).

This paper aims to contribute to better understand the geochemical distribution of arsenic in sediments and surface water, and discuss its probable sources and potential risks of environmental contamination in the three most important gold production regions in the Iron Quadrangle (Fig. 1 a-e): the Nova Lima district (Das Velhas river basin), the district of Ouro Preto-Mariana (Carmo river basin) and the Santa Barbara district (Conceição river basin).

SAMPLE METHODOLOGIES AND ANALYTICAL TECHNIQUES

The materials studied here consisted of samples of water and sediment sampled in April 1997, June 1997 and April 1998 (Fig. 1 a-e). In addition, samples of oxidized ores, tailings and underground water were studied with a view to support the discussions on the sources of contamination and environmental risks.

In each sampling site pH-values, Eh, conductivity, DO, turbidity, and the water temperature were measured electrochemically *in situ*. Filtered (0,45 mm) and non-filtered water samples were collected in the Das Velhas and Do Carmo rivers. The total alkalinity of the bicarbonate of the water samples was determined by titration briefly after sampling. Filtered water samples were analyzed by ICP-AES (cations) and by ion chromatography (anions) in the British Geological Survey laboratories, and the concentration of dissolved arsenic was

determined by atomic fluorescence in the same lab. The concentrations of total arsenic in samples of unfiltered water were determined by AAS with a coupled hydride generator (HG-AAS) in the Institute of Geoscience at Unicamp University.

The sediment samples were dried naturally and passed through nylon sieves. Only the fraction lower than 63 mm of the samples was analyzed by ICP-AES in GEOSOL Lab after partial digestion (HCl + HNO₃; 1:3). This fraction of the sediments was also analyzed by XRD at Department of Geology (UFOP).

In addition, slides and polished sections of samples of primary and oxidized ore were examined under the petrographic microscope and the scanning electronic microscope of the Unicamp Institute of Geoscience. Other random samples of soil, residues and underground water were analyzed by the methods described above.

RESULTS OF HYDROGEOCHEMISTRY AND GEOCHEMISTRY OF SEDIMENTS

Velhas River basin In the Rio das Velhas basin (Fig. 1 a-c) the water are neutral and oxidized with minimum pH of 6.5 (EGA 1) and Eh varying between 115 mV (EGA 1) and 230 mV (ERV 1). The conductivity varied between 70 and 150 mS/cm in Rio das Velhas and in the Ribeirão do Cardoso (EGA 1 and ERV 1), and went up to 1.400 mS/cm (ERQ 1) in the Ribeirão do Queirós. In the water samples, the anion HCO₃⁻ predominates, followed by SO₄²⁻ however, in the Ribeirão do Queirós (ERQ 1), the opposite situation occurs with SO₄²⁻>HCO₃⁻. In these samples, Ca is the predominant cation, followed by Mg, Na and K. Among the analyzed trace elements, only As exceeds the limit of 50 mg/L established by CONAMA (1986) for water courses with aquatic life, reaching 160 mg/L in the Ribeirão do Cardoso (EGA 1). In samples of unfiltered water, total As contents were two to ten times higher than the concentration of dissolved As of the filtered samples, e.g., for Ribeirão do Cardoso, a content of 1.445 mg/L was found for total As.

Sediments of the Rio das Velhas basin showed high As concentration, exceeding 1,000 mg/kg (EGA1 and ERQ1), Cd (18 mg/kg, EGA1S), Pb (38 mg/kg, ERV1) and Zn (193 mg/kg, ECB1). In these sediment samples the minerals kaolinite, illite and goethite were identified through X-ray diffractometry.

Carmo River basin The water samples from Rio do Carmo (Fig. 1d) presented oxidizing (Eh=170-240 mV) and neutral characteristic, with pH>7.2. The conductivity in the water samples varied from 120 mS/cm (ERC7) up to 360 mS/cm (ERC1). At these water sampling stations the main cation were Ca or Na whereas the main anions were HCO₃⁻ and SO₄²⁻.

Oxidizing waters from the Passagem de Mariana gold mine (EPM1) and from the lateral mine adit (EPM2), with Eh between 180-250 mV, presented pH values of 7.8-8.3 and 4.8-7.7 respectively. The conductivity of these samples oscillated between 230-310 mS/cm in

1 - Instituto de Geociências, Unicamp, CP 6152 - Cep 13.083-970 - Campinas - São Paulo Brasil; borba@ige.unicamp.br

2 - Instituto de Geociências, Unicamp, CP 6152 - Cep 13.083-970 - Campinas - São Paulo Brasil; berna@ige.unicamp.br

3 - British Geological Survey, Keyworth, Nottingham -UK- NG12 5GG,

4 - Technical University of Freiberg, Brennhaugasse 14, D-09599, Freiberg, Germany; matschullat@ioez.tu-freiberg.de

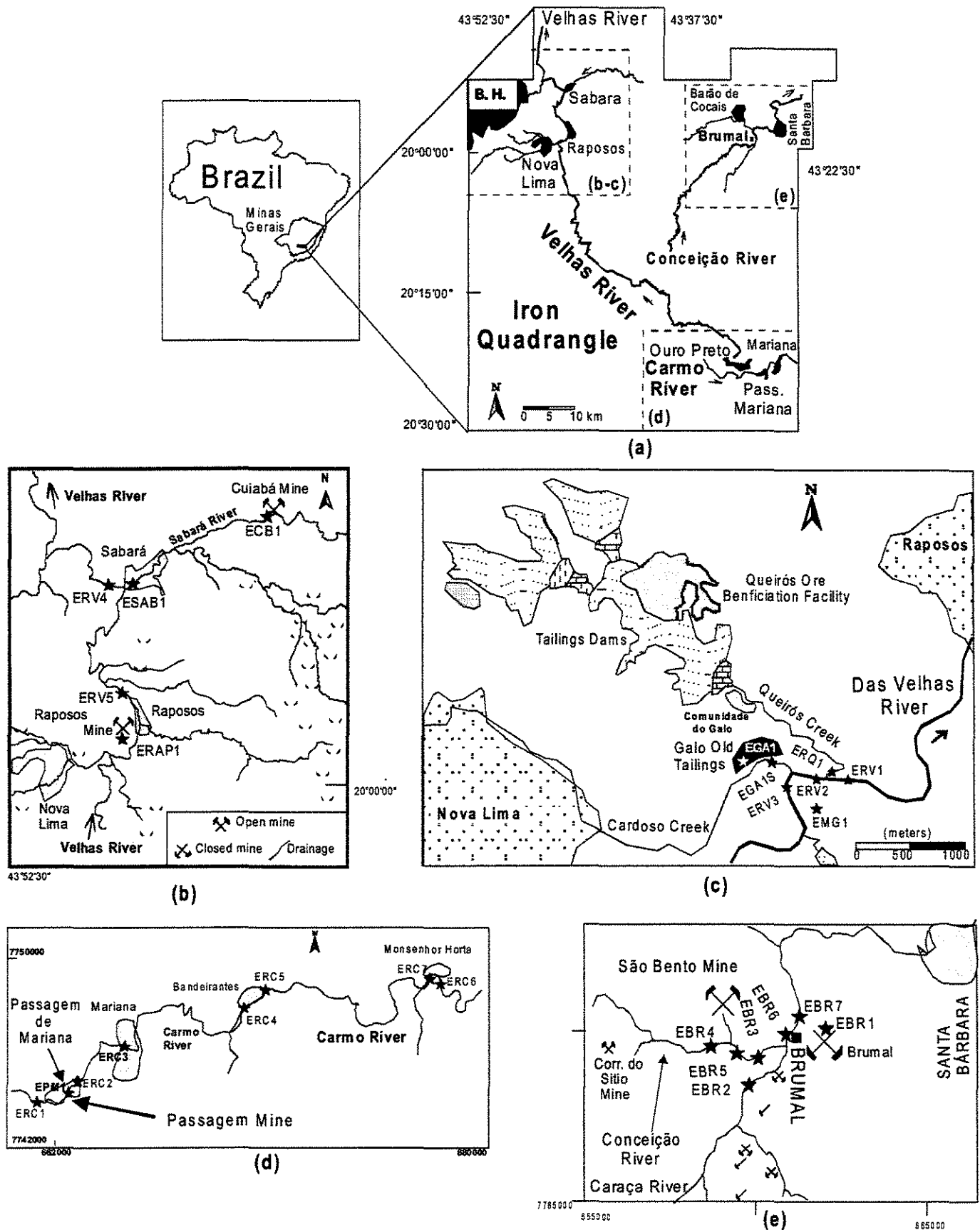


Figure 1 – Location map of sampling stations in the studied area: (a) Velhas river basin, (d) Carmo river basin, (e) Conceição river basin. In (b) and (c) details of the Velhas river basin showing the Cuiabá and Raposos mines and Queiroz Ore Dressing Facility.

the EPM1 station, and 130-430 mS/cm in the mine adit (EPM2) as well. At the EPM1 station, the cation concentrations showed the following distribution: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$. The water expelled by the lateral mine adit (station EPM2) presented higher concentrations of Ca, Mg and K than water inside the mine in the sequence: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$. The anionic composition of the groundwater was more random than the cationic composition. The water samples of the EPM1 and EPM2 stations have either HCO_3^- or SO_4^{2-} as predominating anions followed by NO_3^- and Cl^- .

The metal contents (Cu, Cd, Pb and Zn) in the filtered samples of surface water and mine drainage were lower than the concentrations permitted by the CONAMA decision (1986) for drinking water. Along the Rio do Carmo, an increase in the As concentration in water up to a maximum of 30 mg/L was observed. In the unfiltered water samples, the concentrations of total arsenic were up to nine times higher than those of dissolved As and reached a maximum of 70 mg/L (ERC3). Within the Passagem mine (EPM1) and in the lateral adit (EPM2), As concentrations of up to 1700 mg/L and 740 mg/L, respectively, were found.

The sediments of the Rio do Carmo presented high concentrations of As (860 mg/kg, ERC3), Cd (37 mg/kg, ERC6), Cu (70 mg/kg, ERC5), Pb (45 mg/kg, ERC5) and Zn (80 mg/kg, ERC5). In these samples, goethite, kaolinite and illite were identified through X-ray diffractometry.

Conceição River basin The water of the Rio da Conceição (stations EBR3-7, Fig. 1-e) present pH > 6, Eh and conductivity between 230-280 mV and 70-110 mS/cm, respectively. In Rio do Caraca, close to its spring (ECAR1), the water presented a low pH of 4.6, and also a low conductivity with 8 mS/cm. This low pH may be related to the production of organic acids in an area rich in vegetation (Drever 1997), and low buffer capacity of quartzites of the region. Concentrations of total As in unfiltered water, collected in the Conceição and Caraca rivers, were lower than 8 mg/L.

In sediments of the Rio da Conceição basin the maximum concentrations found of As, Cd, Cu, Pb and Zn were 85 mg/kg (EBR2), 48 mg/kg (EBR4), 54 mg/kg (EBR2), 48 mg/kg (EBR4) 95 mg/kg (EBR4), respectively. In the prospecting area of Brumal (EBR1), the concentration of arsenic found was 135 mg/kg. The high concentration of cadmium found in these sediments could be related to the presence of sphalerite in the gold ore and also to the presence of iron mineralization associated with the rocks of the Minas Supergroup in the region.

DISCUSSION In Archean greenstone belts with mesothermal gold deposits, the enrichment of the mineralized rocks in As and other elements such as Ag, Sb, B, Cu, Pb and Zn is common, as observed in the Rio das Velhas supergroup. As contents of up to 4800 mg/kg were found in BIF with gold mineralization of the Nova Lima Group, exceeding by about 40 times the As contents in non-mineralized iron formations (Raposo & Ladeira 1995). These rocks can form soils enriched in arsenic and constitute natural anomalies. For example, in north of Europe, in the Barents region, natural anomalies of As were identified in soil close to greenstone belt gold mineralization (Reimann *et al.* 1998).

The As discharged through oxidation/hydration of the ore minerals can reach the surface and take part in the formation of new minerals or carried in solution in the form of arsenite oxianion (AsO_3^{3-}) or arsenate (AsO_4^{3-}), depending on the pH-Eh conditions. Part of the arsenic discharged, mainly the arsenate, can be retained through absorption on Fe-Mn oxyhydroxides present in the altered rocks, as observed in the oxidized ore of the Raposos mine, or even in clay minerals of the soil, as in the Barents region (Reimann *et al.* 1998). The arsenic that is not retained by the Fe-Mn oxyhydroxides, mainly arsenite, can be carried by the superficial drainage to the watercourses or even leached to the phreatic water table.

Besides the natural discharge of As from the rocks brought about by the weathering processes, the high concentrations of As currently found in the sediments of the Iron Quadrangle can also indicate a contribution of the residues discharged into the drainage throughout the 300 years of mining and the current re-workings of the old tailing deposited along the rivers. Since no arsenic minerals were identified in the sediments, the arsenic found in sediments could be adsorbed on goethite, kaolinite and illite, minerals that are good scavengers of dissolved arsenic anions.

The highest concentrations of arsenic in the sediments of the Iron Quadrangle were found close to the big mines in the districts of Nova Lima, Passagem de Mariana and Santa Bárbara. However, even in

regions without mines and prospecting, As concentrations in sediments were higher than 8 mg/kg (Oliveira *et al.* 1979), which reflects a widespread distribution of arsenic in the Iron Quadrangle. These values represent a potential of natural contamination of the underground water by arsenic as occurred in certain regions of Finland, where concentrations higher than 10 mg/L of As in water samples, collected in the wells that supply the population are related to contents of only 6 mg/kg As in samples of soil and sediment (Tarvainen & Paukola 1998).

Petrographic studies of ores from Cuiabá and Raposos mines show an occurrence of great quantities of pyrite and, to a lesser degree, of arsenopyrite and pyrrhotite. In the ores from Passagem de Mariana and São Bento deposits, arsenopyrite is the most abundant mineral among the sulfides. Analyses with the scanning electron microscope showed arsenic contents in pyrite. Mixtures of iron oxyhydroxides including remains of magnetite and hematite in oxidized rocks from the surface of the Raposos deposit also present arsenic contents above the detection limit of the equipment (10000-ppm).

Samples from the pile of the Galo tailing (EGA1), an old deposit located beside the Ribeirão do Cardoso, a tributary of Rio das Velhas, were analyzed (Fig. 1c). Arsenic contents higher than 5000 mg/kg, 590-1070 mg/kg Cu, 120-145 mg/kg Zn, 50-60 mg/kg Pb and 36-40 mg/kg Cd were found in these samples.

The presence of all these arsenic sources in the region give rise to potential environmental risk. It can be observed, for example, that in the flood basins that form along the rivers of the Iron Quadrangle during the wet season, the deposition of fine sediment and suspended material rich in As takes place. After the water level goes down, many of these sites are being used for agriculture, which may introduce As into the biological and the food chain. The bacterial re-working of the sediments and the pile of residue can reduce As^{+5} to As^{+3} , thus turning the arsenic more mobile and discharging it into percolating solutions, surface and groundwater drainage, as observed by Ahmann *et al.* (1994) in anoxic sediments and by Davis *et al.* (1996) in industrial waste.

The literature contains a variety of case studies in which high As concentrations were found in groundwater, as observed in the United States (Peters *et al.* 1999), Canada (Boyle *et al.* 1998), Finland (Tarvainen & Paukola 1998) and India (Chatterjee *et al.* 1995). The contamination, which took place independently of the anthropogenic activity, was related to the natural release of As contained in rock materials to the aquifer, a situation similar to the one observed in the Iron Quadrangle, for example, in the Passagem de Mariana mine.

CONCLUSIONS The Iron Quadrangle has an extensive natural anomaly of arsenic related to the mesothermal gold deposits found in the Rio das Velhas greenstone belt. Weathering processes of the As-rich rocks bring about the discharge of this element into the soil, sediments and superficial and underground water.

It is estimated that during the three centuries of gold mining in the Iron Quadrangle, at least 390,000 tons of arsenic was discharged into the drainage system. Currently, the main sources of anthropogenic arsenic contamination, local and regional, are related to environmental heritage (contaminated soil, old tailings discharge, old mines), and to the sediments present in the water courses; all sources resulting from three centuries of mining activities in the region. The current ore-dressing procedures of the main active mines in the Iron Quadrangle have taken place in accordance with environmental regulations.

Potential risks of environmental accidents in the Iron Quadrangle are related to As contaminated soils, which could be used for agriculture, housing and leisure, and the As contaminated water for domestic consumption and irrigation. It is necessary to carry out an inventory of the local sources of pollution, give guidance to the local population as to the hazards of certain habits and implement low cost programs of environmental mitigation and countermeasures. Care must be taken in relation to the consumption of underground water and of treated surface water, since the toxic effects of arsenic can take many years to become apparent and the conventional treatment of water does not remove the dissolved arsenic.

Acknowledgments To FAPESP (grants # 97/14446-6, # 96/7839-9 and 95/6401-7) for field, laboratory and fellowship supports. To two anonymous referees of RBG for the critical review of the manuscript.

References

- Ahmman D., Roberts A.L., Krumholz L.R., Morel F.M.M. 1994. Microbe grows by reducing arsenic. *Nature*, 371: 750.
- Boyle D.R., Turner R.J.W., Hall G.E.M. 1998. Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environmental Geochemistry Health*, 20(4): 199-212.
- Chatterjee A., Das D., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Samanta G., Chakraborti D. 1995. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 1: Arsenic species in drinking water and urine of affected people. *Analyst*, 120: 643-650.
- CONAMA. 1986. Resolução CONAMA n.º 20, de junho de 1986 – Resolução do CONAMA – 1984/86, Brasília: SEMA, 92p.
- Davis A., Ruby M.V., Bloom M., Schoof R., Freeman G., Bergstrom P.D. 1996. Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environmental Science Technology*, 33(2): 392-399.
- Dorr II J. V. N. 1969. *Physiographic, stratigraphic and structural development of the QF, Brazil*. Washington, DNP/USGS. 109p. (Prof. Paper 641-A).
- Drever J.I. 1997. *The Geochemistry of Natural Waters – surface and groundwater environments*. 3rd ed. New Jersey, Prentice Hall, 438 p..
- Eleuterio L. 1997. *Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da bacia do rio Doce, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo*. Depto. de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de mestrado, 163p.
- Matschullat J., Borba R.P., Deschamps E., Figueiredo B.F., Gabrio T., Schwenk M. 2000. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, 15: 181-190.
- Oliveira F. R. 1998. *Contribuição ao estudo da geologia estrutural e da gênese do depósito aurífero de Passagem de Mariana-M.G. Campinas*, Inst. de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de Mestrado, 127 p.
- Oliveira J.J.C., Ribeiro J.H., Souza Oki S., Barros J.R.R. 1979. *Projeto Geoquímica do Quadrilátero Ferrífero: Levantamento orientativo e regional, Relatório Final, V.1*. Belo Horizonte, CPRM, 133p.
- Peters S.C., Blum J.D., Klaue B., Karagas, M.R. 1999. Arsenic occurrence in New Hampshire drinking water. *Environmental Science Technology*, 33(9): 1328-1333.
- Raposo F.O. & Ladeira E. 1995. Padrões de terras-raras de algumas formações ferríferas arqueanas do QF. *A Terra em Revista*, 1(0): 19-23.
- Reimann C., Ayres M., Chekushin V., Bogatyrev I., Boyd R., Caritat P. de, Dutler R., Finne T.E., Halleraker J.H., Jaeger O., Kashulina G., Letho O., Niskavaara H., Pavlov V., Raisänen M.L., Strand T., Volden T. 1998. *Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region*. Geological Survey of Norway, 745p.
- Ribeiro-Rodrigues L.C. 1998. *Gold mineralization in Archean banded iron-formation of the QF, Minas Gerais, Brazil – The Cuiabá Mine*. RTWH Aachen, Aachen. Philosophy Thesis, 262p.
- Tarvainen I. & Paukolia T. 1998. Use of geochemical databases to delineate risk areas for contaminated groundwater. *Journal of Geochemical Exploration*, 64:177-184.
- Vial D. S. 1988. Mina de ouro de Cuiabá, QF, Minas Gerais. In: *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNP/CVRD, v.3, p. 413-419.
- Vieira F.W.R. 1988. Processos epigenéticos de formação dos depósitos auríferos e zonas de alteração hidrotermal do Grupo Nova Lima, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 35, Belém, *Anais*, 1: 76-87.
- Vieira F.W.R. 1991. Textures and processes of hydrothermal alteration and mineralization in the Nova Lima Group, Minas Gerais, Brazil. In E.A.Ladeira (ed.), *BRAZIL GOLD '91*: Rotterdam, Balkema, p. 319-325.
- WHO (1993) Guidelines for drinking water quality. Geneva, World Health Organization., 188p.

Contribution IGC-077

Received February 24, 2000

Accepted for publication April 29, 2000



Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil

Jörg Matschullat^{a,*}, Ricardo Perobelli Borba^b, Eleonora Deschamps^c,
Bernadino Ribeiro Figueiredo^b, Thomas Gabrio^d, Michael Schwenk^d

^a*Interdisciplinary Ecological Center, Freiberg University of Mining and Technology, Leipziger Strasse 29, D-09599 Freiberg, Germany*

^b*Instituto de Geociências, UNICAMP, P.O. Box 6152, CEP 13083-970 Campinas, S.P., Brazil*

^c*FEAM, Av. Prudente de Moraes 1671, CEP 30380-000 Santa Lucia, Belo Horizonte, M.G., Brazil*

^d*Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Wiederholdstr. 15, D-70 174 Stuttgart, Germany*

Received 11 August 1998; accepted 25 March 1999

Editorial handling by R. Fuge

Abstract

Arsenic (As) exposure is a potential health risk to local populations around Au mining areas in southeastern Brazil. In April 1998, 126 schoolchildren, aged 9.8 ± 1.12 years in the Minas Gerais mining districts of Nova Lima and Santa Barbara, had their spontaneous urine sampled. Toxicologically low Cd ($0.04\text{--}0.35 \mu\text{g L}^{-1}$, mean $0.13 \mu\text{g L}^{-1}$), partly elevated Hg ($0.1\text{--}16.5 \mu\text{g L}^{-1}$, mean $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$), and generally elevated to high As concentrations ($2.2\text{--}106 \mu\text{g L}^{-1}$, mean $25.7 \mu\text{g L}^{-1}$) were found. Twenty per cent of the total sample population showed elevated As concentrations where adverse health effects cannot be excluded on a long-term basis.

To assess the potential sources particularly of As, a parallel study of surface waters, sediments, soils, and tailing materials was conducted. While Cd and Hg values were low in all these media, As concentrations in water ($0.4\text{--}350 \mu\text{g L}^{-1}$; mean $30.5 \mu\text{g L}^{-1}$), in soils ($200\text{--}860 \text{mg kg}^{-1}$), sediments ($22\text{--}3200 \text{mg kg}^{-1}$, mean 350mg kg^{-1}), and tailings ($300\text{--}21000 \text{mg kg}^{-1}$; mean 10500mg kg^{-1}) reveal high concentrations which may lead to an explanation for As pathways in the investigated areas. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Human biomonitoring; Urine; Creatinine; Freshwater; Sediments; Tailings; Arsenic; Cadmium; Mercury; Gold-mining; arsenopyrite; Iron Quadrangle; Minas Gerais; Brazil

1. Introduction

Arsenic contamination of the environment has received renewed attention due to toxicological evidence of its potential human health hazards, e.g., skin diseases including an enhanced skin cancer risk poten-

tial, liver disturbances, vision and/or hearing impairment etc., even at lower levels of exposure (Abernathy et al., 1997). So far, there is no agreement on a safe threshold level for As concentrations in environmental media. However, in most cases where adverse health effects have been reported, exposure via the consumption of As-contaminated drinking water has been cited as the causative factor, rather than intake via other foodstuffs (except perhaps for fish consumption). Therefore, ground- and surface-water quality deserve special attention in areas prone to As contamination (e.g., EPA, 1984; Goldman and Dacre, 1991; Guo and

* Corresponding author. Tel.: +49-3731-39-3399; fax: 49-3731-39-4060.

E-mail address: matschullat@ioez.tu-freiberg.de (J. Matschullat)

Table 1
Drinking water limits and soil threshold values for As, Cd, and Hg^a

Water ($\mu\text{g L}^{-1}$)	WHO	EU	NL	TVO-D	DVGW
As	10	50	10–60	10	10–30
Cd	3	5	0.4–6	5	5–10
Hg	1	1	0.05–0.3	1	0.5–1
Soil (mg kg^{-1})	Cal. Ass	EU	NL	KSVÖ-D	D-Test
As	500	–	29–55	20	20–130
Cd	500	1–3	0.8–12	3	3–60
Hg	–	1–1.5	0.3–10	2	2–40

^a WHO (1993): World Health Organisation, drinking water guidelines; EU: European Union drinking water guidelines and soil threshold values; NL: Dutch standards for ground-water concentrations and permissible soil concentrations (the first numbers refer to reference values, the second to maximum permissible levels); TVO-D: German drinking water standards (Aurand et al., 1991); DVGW: German surface water (raw water) guidelines (for ranges see NL); Cal.Ass.: Californian Assessment Manual Standards (threshold value for dangerous total concentrations TTL); KSVÖ-D: German threshold values for maximum permissible soil concentrations; D-Test: German threshold values for different soil uses (low = children playground, high = industrial area).

Valberg, 1997; Hutchinson, 1887; Percival et al., 1996; Valberg et al., 1998). Table 1 gives threshold values for drinking water and soils.

In West Bengal, India, Chatterjee et al. (1995) and Das et al. (1995, 1996) described very high average As concentrations in water (averages: 190–740 $\mu\text{g L}^{-1}$, $n = 1420$) and in human urine (averages: 260–560 $\mu\text{g L}^{-1}$, $n = 300$). The water contamination stems from pyrite oxidation in specific soil layers within the aquifer. Das et al. (1996) linked the high rate of arsenical skin lesions to high As levels in 174 000 people out of 800 000 who regularly consumed the As-contaminated groundwater.

Driehaus (1994) compiled 'natural' As concentrations in groundwater with values between 0.01 and 800 $\mu\text{g L}^{-1}$, and groundwaters influenced by sulfidic ores with a range from 3 to 400 000 $\mu\text{g L}^{-1}$, while Reimann and Caritat (1998) cite total dissolved As concentrations up to 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ as representative for natural water unaffected by geochemical anomalies. Under oxidizing conditions, arsenate [AsO_4^{3-}] is the most likely form of As in surface and groundwater, while its trivalent form, arsenite [AsO_3^{3-}] dominates under reducing conditions. While the abundance of As in surface waters and in ambient air as a result of anthropogenic activity has been declining in many industrial countries of the northern hemisphere since the mid-1980's (e.g., Schulte and Blum, 1997), there is

growing concern about such environmental issues in countries such as Brazil. There, the need to balance profit-oriented economic development, whilst minimising its potential negative environmental impacts, is seen as increasingly important due to recent economic prosperity and advances in education (e.g., Duursma, 1998). Mining, and particularly Cu and Au ore processing, are closely related to the release of As into the biosphere (e.g., Percival et al., 1996). Mitchell and Barr (1995) recently published a related extensive review using SW England as a regional example for a long-term mining history with As-contamination.

Ingested inorganic As compounds are eliminated from the body via the excretion of urine. Therefore, urine investigations form the most prominent technique to obtain toxicological information on the element uptake (Vahter, 1988). The same is true also for Cd, where urine investigations are seen as more reliable for long-term exposure than blood samples. When urine is investigated, the amount of creatinine ($\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$) is measured regularly to obtain an independent variable for the control of a potential sample dilution (low creatinine values) or concentration, respectively (high creatinine values). Creatinine is expelled by the body via the urinary tract in proportion to a person's muscle mass and should thus remain fairly constant for an individual. There is no clear evidence yet with respect to the use of creatinine-normalized As-values ($\mu\text{g As g}^{-1}$ creatinine) versus total concentrations ($\mu\text{g As L}^{-1}$). Apostoli et al. (1998) cite a 'tentative maximum permissible concentration' of As in urine of 50 $\mu\text{g As g}^{-1}$ creatinine and of 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ for the methylated forms of As, while the Baden-Württemberg State Health Unit (Landesgesundheitsamt, 1997) uses 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ of total As as the threshold beyond which adverse health effects cannot be excluded on a long-term basis. Similar differences prevail with 'reference values (RV)' that represent 'healthy, unaffected' background levels. For creatinine-normalized samples, the RV should be $<10 \mu\text{g g}^{-1}$, according to Apostoli et al. (1998), and for total concentrations, Landesgesundheitsamt (1997) suggests concentrations of $<15 \mu\text{g L}^{-1}$ to represent a 'no anomaly background'. In this paper, although creatinine-normalized values are given, the data interpretation will be based primarily on the total concentrations.

The aim of a current investigation of the authors is an assessment of pathways, sources, and sinks of As and its biogeochemistry in the study areas in Minas Gerais (Brazil). A broad biogeochemical approach has been favoured to: i) obtain an overview of the current distribution of As in different environmental media, ii) develop a model for the future release of As into the local environment and its relevance for both (drinking) water supplies and soils—and thus As exposure to,

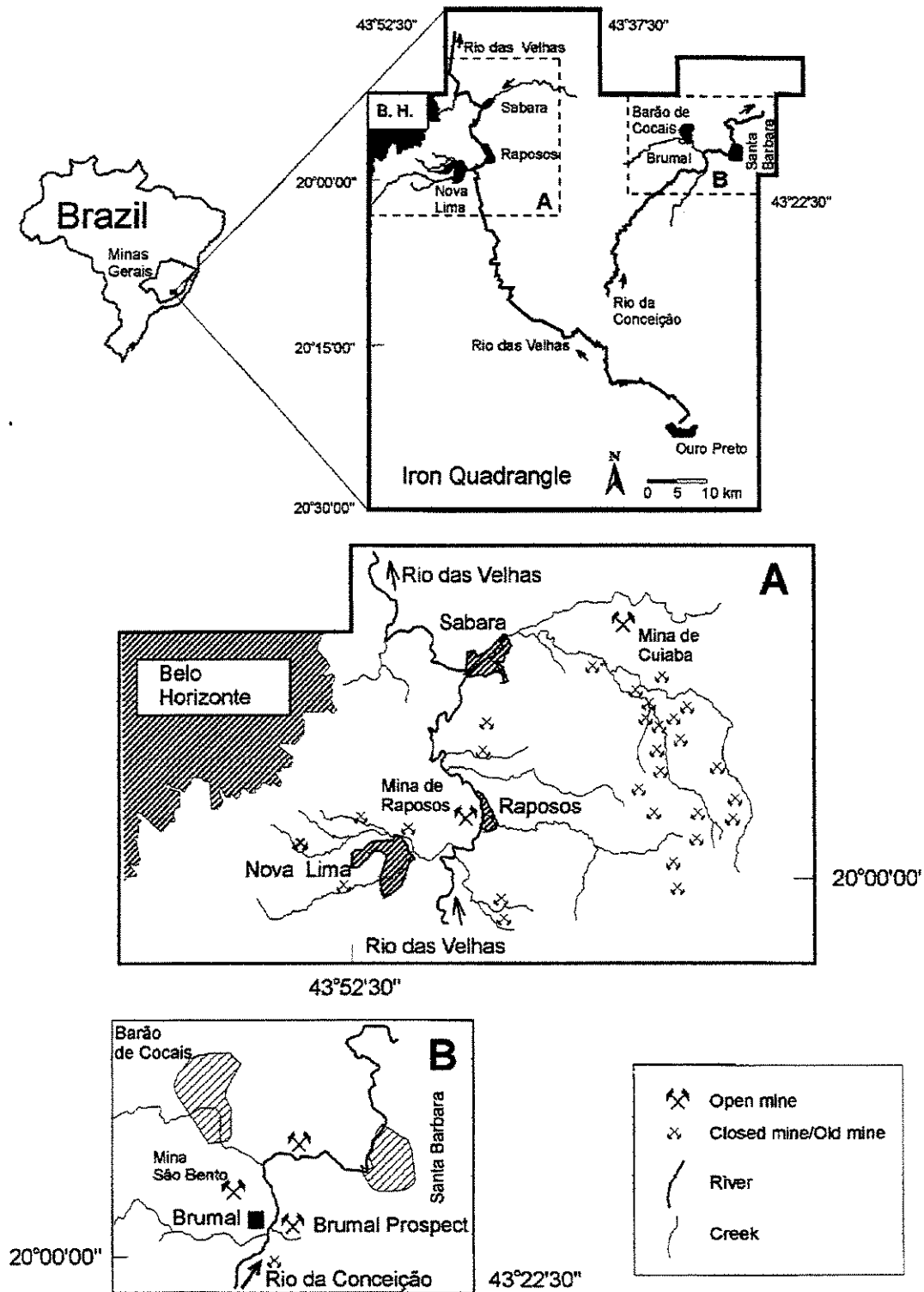


Fig. 1. The Brazilian state of Minas Gerais and insets showing the area of the Iron Quadrangle with the districts of A Nova Lima and B Santa Barbara, their drainage pattern and the position of abandoned and working mining operations.

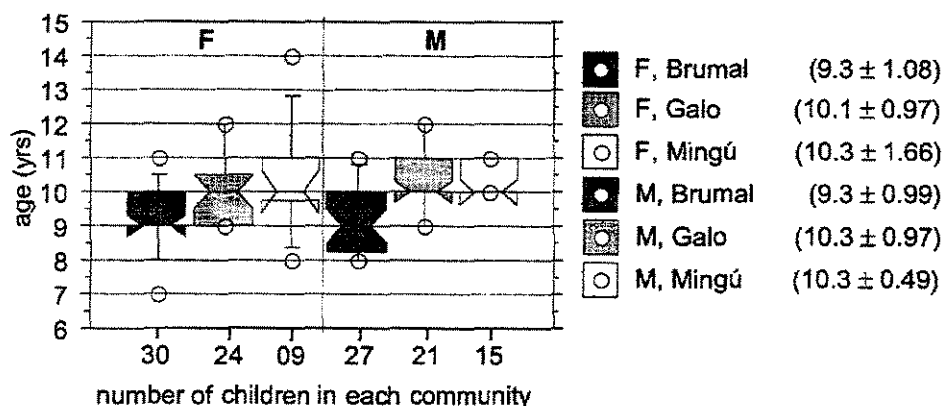


Fig. 2. Age distribution and number of children sampled in the communities of Brumal (Santa Barbara), and Galo and Mingú (Nova Lima).

and health of, the local population; and iii) assess whether potential adverse health consequences are exclusively results of historical or modern ore mining and processing (Matschullat et al., 1999).

This paper focuses on and interprets the observed values of As, Cd, and Hg in the urine of school children from the two target areas. First, supplementary data are given for surface waters, soils, sediments and tailing materials from the area. Cadmium has been included in order to better compare the obtained data set with others from European countries, while a potential influence through *garimpo* Au mining in the area shall be scrutinized via Hg. 'Garimpo' refers to small scale mining which through the use of Hg for Au amalgamation may lead to environmental contamination.

2. Site description

The Iron Quadrangle in the state of Minas Gerais, Brazil, is one of the richest mineral-bearing regions in the world. Apart from extensive Fe ores, hydrothermal Au mineralization can be found in Archean greenstone belt formations (Vieira, 1997; Vieira et al., 1991; Vieira and Simões, 1992). Active Au mining has been going on in the Nova Lima area since the early 1700's at the famous Morro Velho mine (Pires et al., 1996). The hydrothermal deposits contain several sulfides as major accompanying minerals, namely pyrite (FeS_2), pyrrhotite (FeS), and arsenopyrite (FeAsS) in varying proportions. Three major Au deposits can be discerned within the volcanic sedimentary sequence of the Nova Lima group: Morro Velho in the town of Nova Lima, Raposos and Cuiabá. These deposits lie within the district of Nova Lima, 10 km to the SE of the city Belo Horizonte, and drain into Rio das Velhas (Fig. 1A), a

tributary to the Rio São Francisco. In the Nova Lima area, arsenopyrite occurs with 0.8 to 8% in the fresh ore (Fortes et al., cit. in Rawlins et al., 1997). Arsenic concentrations in the sericitized sections range from several hundred to 2500 mg kg^{-1} (Sichel and Valença, 1983). Apart from some small-scale mining operations (*garimpo*), today most of the mining and smelting operations are carried out by large companies with modern infrastructures and facilities (In the 1990's, Au production by Morro Velho was around 6 metric tons annually with about 1 million tons of ore; information courtesy of Mineração Morro Velho S.A., 1998; Pires et al., 1996).

With the district of Nova Lima being the major research field, a control area was chosen within the township of Brumal in the Santa Barbara district, 60 km E of Belo Horizonte. In this area, mineral exploration and subsequent exploitation are relatively recent compared to the Nova Lima district. The catchment drains into the Rio da Conceição (Fig. 1B), a tributary to Rio Doce. On the NW side of Rio da Conceição, the side opposite to the study catchment, a medium-sized Au mine (São Bento) has operated for the past few years and may have resulted in contamination of the Conceição river. Some Au may have been extracted in the past by simple means (*garimpo*). According to Fortes et al. (cit. in Rawlins et al., 1997), Brumal shows a high potential for a mining related As-contamination with 40–70% of arsenopyrite in the vein ore bodies. In stream sediments of the larger Santa Barbara area, As showed concentrations up to several thousand mg kg^{-1} (Marques de Souza, 1996). However, this area has only recently undergone mineral exploration and data are scarce.

Since considerable amounts of arsenopyrite are reported from both the Nova Lima district (Galo and Mingú) and the Santa Barbara district (Brumal), a

large reservoir is available. In the past, an As-trioxide factory in the Galo hills may have contributed to the release of As into water and via the atmosphere into the soils. Although serious skin diseases have been observed with adults working in the old factory, there are no official studies by the health authorities available to date which link local As-enrichment with related health problems of the public, or of the child population in particular. Today, As emissions from the ore processing should be minimal because of modern control facilities. It should be kept in mind, however, that due to the economic constraints in the area, people use surface waters not only for fishing and gardening but in some cases also as their drinking water.

3. Materials and methods

In June 1997 and in April 1998, fieldwork was conducted in the two areas. At 3 public schools (communities of Galo and Mingú within the township Nova Lima, and the village Brumal in the Santa Barbara district), spontaneous urine was sampled from a total of 126 children (Fig. 2). The children were 7–14 years old (mean 9.8 ± 1.12 years). Several days prior to sampling, a coded questionnaire was completed for each child, providing detailed information on age, gender, place of birth and period of residence in the observed community, breast-feeding, nutrition habits, and health status including previous medical operations and dentistry. During sampling, the answers were randomly cross-checked for accuracy. All materials were handled consistently with disposable non-powdered latex rubber gloves only.

An aliquot of fresh urine was taken for a creatinine test. The remaining sample (50 mL in acid-washed PE bottles) was acidified with suprapure HNO_3 to pH 2. All urine samples were stored in a cooler while in transport and frozen within 12 h (at -18°C). This procedure complies with standards of the health organizations. Samples with creatinine values below 30 mg dL^{-1} and above 250 mg dL^{-1} are generally rejected from a survey as having either exceptional urine concentrations or being too dilute. This applied to 2 samples from Galo (4.5%), 3 samples from Mingú (12.5%), and 8 samples from Brumal (14%). With one exception, lower creatinine values were found which may represent a sample dilution. Since water was given to children who were initially having difficulties in producing a sample, this may explain the observed effect. Nevertheless, those samples were included, since they did not show evidence of anomalous element concentrations.

Eighteen surface water samples were collected throughout the catchment; from small tributaries and from the larger receiving rivers. Samples were taken

from well-mixed parts of the surface waters and filtered on-site through $0.45 \mu\text{m}$ polycarbonate filters (Schleicher and Schüll and Sartorius polycarbonate filter stand). The filtrate was stored in acid-washed PTFE-bottles (Nalgene; acidified to pH 2 with suprapure HNO_3). All other materials and reagents were precleaned accordingly and tested for blanks before use. The water samples were stored in a cooler during transport prior to freezing (-18°C) within 12 h to enable the subsequent determination of arsenic species (Hall et al., 1999).

Sediments ($n = 15$), soil ($n = 2$), and tailings material ($n = 5$) were collected using a HDPE-shovel. While the fresh sediments were stored in plastic bags and transported frozen, the soil and tailings samples were kept in paper bags until further processing.

Standard AAS methods were used for the determination of element concentrations; certified standard reference materials (BIO-RAD Lyphochek Urine Metals Control, level 1 with $50 \mu\text{g As L}^{-1}$, $7.1 \mu\text{g Cd L}^{-1}$, $37 \mu\text{g Hg L}^{-1}$, and level 2 with $154 \mu\text{g As L}^{-1}$, $12.5 \mu\text{g Cd L}^{-1}$, $113 \mu\text{g Hg L}^{-1}$) and sample replicates were used for quality control. In urine, As and Hg were determined by hydride generation AAS (Perkin Elmer 4100 with MHS-20). The As values given represent the sum total of the toxicologically relevant species As^{III} , As^{V} , and methylated As-acids (Monomethyl arsenic acid, MMAA; Dimethyl arsenic acid, DMAA)—the species were not differentiated. All As values were well above the determination limit of $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ($\text{DL} = 3\sigma$). Nine urine samples showed Hg values below the DL of $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$. Cadmium in urine was determined by GF-AAS (Perkin Elmer, 4100) and 4 values were below the DL of $0.08 \mu\text{g L}^{-1}$.

Arsenic in water was determined by GF-AAS with and without pre-concentration (Analytik Jena, AAS 5EA; DL: $2 \mu\text{g L}^{-1}$ without pre-concentration, and $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$ after pre-concentration). Cadmium in water was also determined by GF-AAS after pre-concentration in the furnace (Analytik Jena, AAS 5EA; DL: $0.010 \mu\text{g L}^{-1}$), and Hg after pre-concentration with an amalgam system (Perkin Elmer 4100 with MHS-20; DL: $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$). All results are based on at least two independent analytical determinations for each analyte. The CRM NIST 1643d was used for quality control and errors were usually below 10% RSD, except for single values close to the LLD, where RSD extended up to 100%.

Sediments, soils and tailings materials were dried to constant weight in a freeze-dryer (Christ, Alpha 1a) and subsequently dry-sieved with nylon sieves. The fraction $< 63 \mu\text{m}$ was used for the trace element determinations by WD-XRF (Siemens, SRS-300) in pressed powder discs. While Cd determinations are unsatisfactory (the DL lies around 50 mg kg^{-1}), As values above 3 mg kg^{-1} can be considered reliable. GXR-3 and

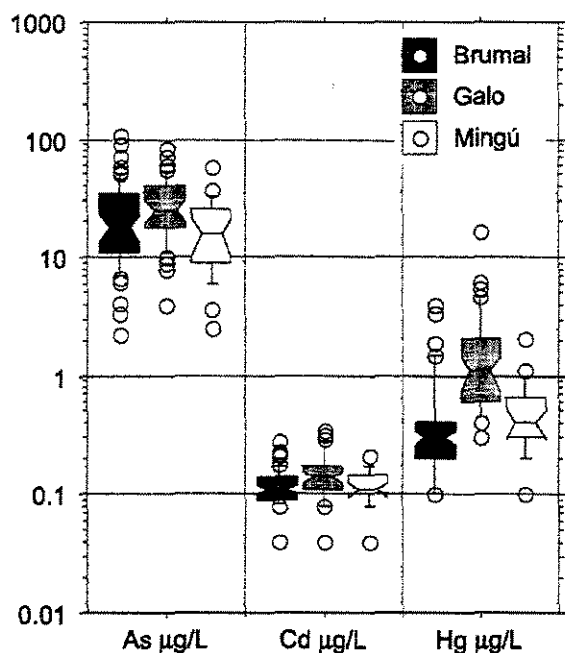


Fig. 3. Arsenic, Cd and Hg concentrations in children's urine from the communities of Brumal (Santa Barbara), and Galo and Mingú (Nova Lima).

other CRM's were used for quality control. Mercury has not been determined, since no elevated values were to be expected.

Table 3

Comparative values (categories I–III) for trace metals and As in children's urine ($\mu\text{g L}^{-1}$), and percentage of the sampled population in each category^a

	Category I		Category II		Category III	
	$\mu\text{g L}^{-1}$	n%	$\mu\text{g L}^{-1}$	n%	$\mu\text{g L}^{-1}$	n%
As	< 15	36.0	15–40	44.8	> 40	19.2
Cd*	< 1	100	1–3	–	> 3	–
Hg	< 5	97.6	5–20	2.4	> 20	–

^a Category I: no anomaly; category II: elevated value, adverse health effects not recognizable; category III: highly elevated value, adverse health effects cannot be excluded on long-term basis (categories after Landesgesundheitsamt, 1997).

4. Results and discussion

4.1.1. Arsenic

The mean of all urine samples is $25.7 \mu\text{g L}^{-1}$, with a range from 2.2 – $106 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 3). The mean values of the 3 subcollectives are on a similarly high level with 30.2 (Galo), 18.5 (Mingú), and 25.3 (Brumal) $\mu\text{g L}^{-1}$ (Table 2). Only 36% of the total sample population lie in category I, while 45% are in category II and almost 20% in category III (see Table 3 for an explanation of risk categories).

With both absolute As concentrations and creatinine normalized values, boys tend to show somewhat elevated values (Table 2). This conforms with observations from other human biomonitoring studies (e.g., Krause et al., 1992: mean girls $5.92 \mu\text{g L}^{-1}$, mean boys $6.10 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 732$). It is not true, however, for absolute As concentrations when median values are taken for com-

Table 2

Arsenic, Cd, and Hg in children's urine from the communities Galo, Mingú, and Brumal in Minas Gerais, Brazil. 'Total' refers to the sum total of all samples ($n = 126$). Mean concentrations are given in $\mu\text{g L}^{-1}$ and in $\mu\text{g g}^{-1}$ creatinine, both with standard deviations and divided by gender

	Total		Galo		Mingú		Brumal	
	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$
As	25.7 ± 19.2	32.8 ± 25.9	30.2 ± 18.1	32.9 ± 19.4	18.5 ± 12.8	20.5 ± 10.0	25.3 ± 21.4	38.0 ± 32.7
girls	24.3 ± 17.7	30.9 ± 18.4	29.3 ± 16.8	31.1 ± 20.5	13.5 ± 11.0	19.4 ± 13.6	23.8 ± 18.8	34.3 ± 16.9
boys	27.1 ± 20.6	34.6 ± 31.7	31.3 ± 18.4	34.8 ± 18.4	21.4 ± 13.2	21.1 ± 7.6	27.0 ± 24.2	42.0 ± 44.2
Cd	0.13 ± 0.06	0.20 ± 0.16	0.15 ± 0.07	0.17 ± 0.08	0.12 ± 0.04	0.17 ± 0.09	0.13 ± 0.06	0.24 ± 0.21
girls	0.14 ± 0.07	0.20 ± 0.09	0.17 ± 0.08	0.17 ± 0.06	0.11 ± 0.03	0.19 ± 0.09	0.13 ± 0.05	0.22 ± 0.11
boys	0.13 ± 0.04	0.20 ± 0.21	0.13 ± 0.05	0.16 ± 0.10	0.13 ± 0.05	0.15 ± 0.08	0.12 ± 0.03	0.26 ± 0.29
Hg	1.08 ± 1.84	1.27 ± 1.61	2.1 ± 2.7	2.12 ± 2.19	0.54 ± 0.43	0.71 ± 0.63	0.60 ± 0.88	0.88 ± 1.08
girls	1.33 ± 2.37	1.40 ± 1.70	2.7 ± 3.6	2.39 ± 2.41	0.69 ± 0.58	1.13 ± 0.82	0.64 ± 0.97	0.82 ± 0.87
boys	0.84 ± 1.09	1.14 ± 1.52	1.5 ± 1.5	1.86 ± 1.99	0.45 ± 0.29	0.46 ± 0.28	0.54 ± 0.77	0.95 ± 1.29

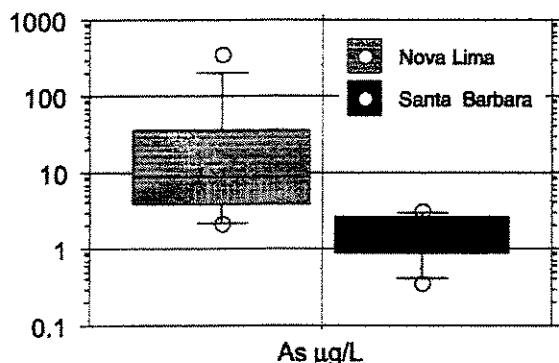


Fig. 4. Arsenic concentrations in surface water from the districts Santa Barbara and Nova Lima.

parison. There seems to be no correlation with age, which will be due to the rather even age distribution of the test group. Since no significance was revealed by nutrition patterns (fish, meat, prevalence of vegetarians), drinking water and the ingestion of ambient soil dusts should be considered as the most likely sources of contamination. The fact that the As concentration in the children's urine is generally high (median $20 \pm 5 \mu\text{g L}^{-1}$ for the total collective) supports this hypothesis which will be tested with the next sampling campaign.

Children's urine from Baden Württemberg show averages of $2.68\text{--}6.85 \mu\text{g As L}^{-1}$ with a range from 0.3 to $93 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 2529$; Landesgesundheitsamt, 1997). Earlier published data from Germany (1981–1983, $n = 255$) give median values of $3\text{--}8 \mu\text{g L}^{-1}$, and maxima of $14\text{--}39 \mu\text{g L}^{-1}$ from different cities with potentially increased As levels in the environment (Krause, 1984). The recent country-wide survey revealed a median value of $7.0 \mu\text{g L}^{-1}$ for 731 children (age 6–14 years; range $<0.6\text{--}104 \mu\text{g L}^{-1}$; Krause et al., 1992). The mean As concentration in adult urine from the U.K. is given at $2.9 \mu\text{g L}^{-1}$, ranging from <0.5 to $14.6 \mu\text{g L}^{-1}$ (White and Sabbioni, 1998). Minoia et al. (1990) published a mean value of $16.7 \mu\text{g L}^{-1}$ with a range of $1\text{--}64.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for adults from Lombardy ($n = 540$). A recent study of a site with As-contaminated soils in Lampertheim in South Hessa, Germany investigated As in urine from adults ($n = 12$; Ewers et al., 1997). Median values were between 2.2 and $3.2 \mu\text{g L}^{-1}$ with a range from $1.4\text{--}12 \mu\text{g L}^{-1}$. The study by Ewers et al. (1997) could not detect any correlation between soil contamination, nutrition (consumption of home-grown vegetables), and urine concentrations.

In surface water from the Brumal region, As concentrations are low (mean $1.9 \mu\text{g L}^{-1}$; range $0.4\text{--}3.1 \mu\text{g L}^{-1}$) and can be considered non-influenced by human activities (Fig. 4). In sediments from that area, As concentrations between 20 and 158 mg kg^{-1} were found in

stream sediments (mean 55 mg kg^{-1}). The single high value of 158 ppm is from a little no-name creek in an exploration area (Brumal Prospect on Fig. 1B).

Concentrations were considerably higher in the Nova Lima district with mean values of $48.7 \mu\text{g L}^{-1}$ (range $2.1\text{--}350 \mu\text{g L}^{-1}$) in surface water (Fig. 4). The highest concentration occurred in Ribeirão Cardoso, that drains an old tailings deposit in the community of Galo (not shown on map). Tailings have not been disposed of at this site for the past few decades. Random samples showed concentrations between 300 and $21\,000 \text{ mg As kg}^{-1}$. In stream sediments of the area, As concentrations lie between 50 and 3200 mg kg^{-1} with a mean of 547 mg kg^{-1} . Soil sample concentrations are in the same order of magnitude. The highest sediment As-value stems from the inflow of Ribeirão Cardoso into Rio das Velhas (Fig. 1A). Although the highest concentrations occur in samples which directly drain old mining areas, all sediments from the Nova Lima district show clearly elevated As values. This corresponds well with data from Rawlins et al. (1997), who reported As concentrations of $50\text{--}4790 \text{ mg kg}^{-1}$, with a mean 1920 mg kg^{-1} in soils, sediments and tailings.

4.1.2. Cadmium

The urine analysis revealed no elevated Cd concentrations (mean $0.13 \mu\text{g L}^{-1}$; range $0.04\text{--}0.35 \mu\text{g L}^{-1}$; Tables 2 and 3, Fig. 3). Equally low Cd values occur in childhood populations in the state of Baden-Württemberg, Germany (mean $0.12 \mu\text{g L}^{-1}$; range $0.04\text{--}0.94 \mu\text{g L}^{-1}$; $n = 1318$), where related investigations are being performed on a regular basis (Landesgesundheitsamt, 1997), and in a country-wide survey in Germany with a mean of $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$ for 732 children (age 6–14 years; range $<0.03\text{--}10.65 \mu\text{g L}^{-1}$). In adults from the United Kingdom, higher concentrations have been found (mean $0.38 \mu\text{g L}^{-1}$; min-max $0.06\text{--}1.64 \mu\text{g L}^{-1}$; $n = 203$; White and Sabbioni, 1998), and from Lombardy, Italy, even higher values were reported from healthy adult populations (mean $0.86 \mu\text{g L}^{-1}$; min-max $0.15\text{--}2.0 \mu\text{g L}^{-1}$; Minoia et al., 1990; $n = 392$).

In water, Cd concentrations were between 0.016 and $0.043 \mu\text{g L}^{-1}$ (median: $0.025 \mu\text{g L}^{-1}$). These are background concentrations and there is no reason to assume that any of the other sampled media, soils, stream sediments and mine tailings from the area should show elevated Cd concentrations. The very low count rates in the XRF measurements support this hypothesis, although a quantification was not possible because of the high DL. Rawlins et al. (1997) record concentrations below 1 mg kg^{-1} and mostly below 0.2 mg kg^{-1} in soils, sediments, and tailings material from the area.

4.1.3. Mercury

Individually high Hg levels were determined in the urine samples (mean $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$; min–max 0.1 – $16.5 \mu\text{g L}^{-1}$; Tables 2 and 3, Fig. 3). While the Hg values of the Brumal and the Mingú samples remain in category I (below $5 \mu\text{g L}^{-1}$), the Galo samples show 3 cases in category II, equivalent to 7% of the group. At Brumal (B), 78% and at Mingú (M) 58% of the urine samples yielded Hg concentrations below $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, with maxima being $4.0 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) and $2.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (M) respectively; while only 13.6% were below this level in the Galo samples.

A median value of $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (range <0.2 to $60.1 \mu\text{g L}^{-1}$) was estimated for 732 children (6–14 years) in Germany (Krause et al., 1992). Median values of 0.10 – $0.35 \mu\text{g L}^{-1}$ were reported from 937 children without amalgam treatment of dental fillings in Baden–Württemberg (range: <0.1 – $30.2 \mu\text{g L}^{-1}$), while another subcollective with 1.528 children having amalgam fillings showed median values of 0.83 – $0.93 \mu\text{g L}^{-1}$ (Landesgesundheitsamt, 1997). White and Sabbioni (1998) published a mean of $<0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ and a range of <0.5 – $10.0 \mu\text{g L}^{-1}$ in healthy adults from the United Kingdom. Minoia et al. (1990) give fairly high Hg concentrations from adults in Lombardy with a mean of $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$ and a range of 0.3 – $16.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 380$).

Mercury concentrations in surface water from the target area were well below $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$ and can be expected to represent background levels. *Garimpo* activities are rated low by the local authorities. Although Hg values have not been determined in the other environmental media, there is no reason to expect abnormal accumulations. It seems likely, however, that dentistry may play a role in the observed distribution in the children's urine. Higher Hg values were found only in children who underwent dentistry with amalgam treatment. Of this group, the Galo subcollective exhibits the highest Hg concentrations. This finding will be tested during the next sampling campaign.

5. Conclusions

This study assesses the potential As contamination in the old mining district Nova Lima in Minas Gerais, Brazil, and compares the results with similar investigations in the district Santa Barbara. There, similar geological features prevail but mining activities are both new and relatively small. The primary source for As accumulations in the environment is most likely arsenopyrite occurrences associated with hydrothermal Au mineralization. In principle, two major pathways can be assumed a priori for the dispersion of As into environmental media: i) via weathering of mine waste and ore dressing material, including the release of

arsenate via erosion and dissolution of As-contaminated soils and tailings material into surface waters and sediments; and ii) via smelting activities which release As into the air by the oxidation of arsenopyrite.

Elevated As concentrations occurred in surface water, sediments, soils, tailing materials, and in children's urine from the active Au mining area of Nova Lima. Even though As concentrations in surface water and sediments were considerably lower in the control area in the district of Santa Barbara, similarly high As values were detected in children's urine samples from that area. Of the total sample population ($n = 126$), 20% were categorized as showing elevated As concentrations where adverse health effects cannot be excluded on a long-term basis. No correlation to nutrition could be found. Ingestion of soil dust and drinking water are assumed to be the contamination sources.

Background Cd concentrations were found in all media. Mercury values in water were not elevated either, but some children's urine yielded rather high Hg concentrations. This may be due to individual dentistry because this enrichment occurs in individual children from one community only (Galo). All those children received dental treatment and had amalgam fillings. No evidence was found for potential effects of small-scale Au mining (*garimpo* activities) which include the roasting and amalgamation of panned alluvial gold (e.g., Deschamps et al., 1999).

Since elevated As concentrations in children's urine occur also in the Brumal area, it is not yet clear, to what extent current human As exposure is due to recent mining and/or historical mining and related industrial activities. Additional sources may have to be assessed. This will be the subject of future research.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to several institutions and people who have been very supportive to this study. Jörg Matschullat received a grant from DAAD in Bonn, Germany and FAPESP in Sao Paulo, Brazil (97/12309-1). Ricardo P. Borba and Bernadino R. Figueiredo were substantially supported by FAPESP for the fieldwork (96/7839-9 and 97/1446-6). All authors are happy to acknowledge the supportive interest and supply of excellent infrastructure from the Nova Lima health authorities, namely Flavia Christina Faria Couto, the school principals and teachers from the public schools 'David Finlay' in Galo, 'Vera Wanderley Dias' in Mingú, and from 'José Alvares Duarte' in Brumal. Special thanks to all of the wonderful kids, who have made the sampling campaign both a success and great fun. The staff of the

Morro Velho Gold Company has been very supportive and generous by allowing access to sampling sites and with supplying data and background information. Last but not least, we wish to thank the engaged support by Gerda Benedikt, Gabi Horras-Hun and Gabriele Korbl in the laboratory of the Landesgesundheitsamt Stuttgart, Anne Marie de Grosbois, Isabel Fahimi and Saulo Rodrigues Pereira for their critical eyes, and Clemens Reimann from NGU Trondheim, an anonymous referee, Fred Worrall from Durham and Barry Rawlins (BGS) for their constructive criticism on an earlier version of this paper.

References

- Abernathy, C.O., Calderon, R.L., Chappell, W.R., 1997. Arsenic exposure and health effects. In: *Proceedings of the 2nd International conference on Arsenic exposure and health effects*, 12–14 June, San Diego, California. Chapman and Hall, London.
- Apostoli, P., Minoia, C., Hamilton, E.I., 1998. Significance and utility of reference values in occupational medicine. *Sci. Total Environ.* 209, 69–77.
- Aurand, K., Hässelbarth, U., Lange-Aschenfeldt, H., Steuer, W., 1991. *Die Trinkwasserverordnung—Einführung und Erläuterung für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden*, 3. Erich Schmidt Verlag, Berlin (in German).
- Chatterjee, A., Das, D., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G., Chakraborti, D., 1995. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I: arsenic species in drinking water and urine of affected people. *Analyst* 120, 643–650.
- Das, D., Chatterjee, A., Mandal, B.K., Samanta, G., Chakraborti, D., 1995. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 2: arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scale and liver tissue (biopsy) of the affected people. *Analyst* 120, 917–924.
- Das, D., Samanta, G., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Chanda, C.R., Chowdhury, P.P., Basu, G.K., Chakraborti, D., 1996. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India. *Environ. Geochem. Health* 18, 5–16.
- Deschamps, E., Moreira, R.M., Mattos, S.V.M., Werneck, G.A.F., Soares, P.S., 1999. Environmental impact and risk on human health due to the use of mercury in small-scale gold mining activities in the Mariana region (Minas Gerais): a case history. In: CETEM/CNPq (eds) *Mercury as a global pollutant*. 5th Internat. Conf., Rio de Janeiro, Brazil, May 23–27.
- Driehaus, W., 1994. Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung. *Fortschrittberichte VDI, Reihe 15: Umwelttechnik* 133 (in German).
- Duursma, E.K., 1998. Trends in environmental geochemistry in tropical countries. In: Wasserman, J.C., Silva-Filho, E.V., Villas-Boas, R. (Eds.), *Environmental geochemistry in the tropics*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, pp. 1–5.
- EPA, 1984. Health assessment document for inorganic arsenic: final report. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Ewers, U., Wittsiepe, J., Hens-Bischoff, G., Balzer, W., Alger, B., Urban, U., 1997. Human-Biomonitoring—Untersuchungen aus Arsen, Blei und PCDD/F bei Bewohnern eines kontaminierten Wohngebietes. *Gesundheitswesen* 59, 41–50 (in German).
- Goldman, M., Dacre, J.C., 1991. Inorganic arsenic compounds: are they carcinogenic, mutagenic, teratogenic? *Environ. Geochem. Health* 13, 179–191.
- Guo, H.R., Valberg, P.A., 1997. Evaluation of the validity of the US EPA cancer risk assessment of arsenic for low level exposures: a likelihood ratio approach. *Environ. Geochem. Health* 19, 133–142.
- Hall, G.E.M., Pelchat, J.C., Gauthier, G., 1999. Stability of inorganic arsenic III and V in water samples. *Anal. At. Spectrom.*, in press.
- Hutchinson, J., 1887. Arsenic cancer. *British Medical J.* 2, 1280–1281.
- Krause, C., 1984. *Untersuchungen zur Arsenexposition verschiedener Personengruppen*. Schriftenreihe Verein WaBoLu 59: 201–214; Gustav Fischer Verlag (in German).
- Krause, C., Babisch, W., Becker, K., Bernigau, W., Hoffmann, K., Nölke, P., Schulz, C., Schwabe, R., Seiwert, M., Thefeld, W., 1992. *Umwelt-Survey 1990/92, Band 1a: Studienbeschreibung und Human-Biomonitoring*. WaBoLu-Hefte, Berlin (in German).
- Landesgesundheitsamt, 1997. *Pilotprojekt Beobachtungsgesundheitsämter 1992/93–1994/95—Zusammenfassender Bericht über die dreijährige Pilotphase*. Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg im Auftrag des Sozialministeriums Baden-Württemberg. Stuttgart (in German).
- Marques de Souza, C.J., 1996. *Projeto Belo Horizonte—Serro. Geoquímica*. Ministério de Minas e Energia, CPRM, Belo Horizonte (in Portuguese).
- Matschullat, J., Borba, R.P., Deschamps, E., Figueiredo, B.R., 1999. Arsenic pools and fluxes in a mining contaminated area in Minas Gerais, Brazil (to be submitted to *Applied Geochemistry*).
- Minoia, C., Sabbioni, E., Apostoli, P., Pietra, R., Pozzoli, L., Gallorini, M., Nicolaou, G., Alessio, L., Capodaglio, E., 1990. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European community. I. A study of 46 elements in urine, blood and serum of Italian subjects. *Sci. Total Environ.* 95, 89–105.
- Mitchell, P., Barr, D., 1995. The nature and significance of public exposure to arsenic: a review of its relevance to South West England. *Environ. Geochem. Health* 17, 57–82.
- Percival, J.B., Dumaresq, C.G., Kwong, Y.T.J., Hendry, K.B., Michel, F.A., 1996. Arsenic in surface waters, Cobalt, Ontario. *Current Research 1996-C*: 137–146.
- Pires, A.S., Frizzera da Cunha, J.M., de Lima e Fonseca, T.N., 1996. Morro Velho, the story, events and achievements. *Mineração Morro Velho Ltda*, Nova Lima.
- Rawlins, B.G., Williams, T.M., Breward, N., Ferpozzi, L.,

- Figueiredo, B., Borba, R., 1997. Preliminary investigation of mining related arsenic contamination in the provinces of Mendoza and San Juan (Argentina) and Minas Gerais state (Brazil). In: BGS Overseas Geology Series, Technical Report WC/97/60.
- Reimann, C., de Caritat, P., 1998. Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, pp. 42–45.
- Schulte, A., Blum, W.E.H., 1997. Schwermetalle in Waldökosystemen. In: Matschullat, J., Tobschall, H.J., Voigt, H.J. (Eds.), *Geochemie und Umwelt*. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, pp. 53–74 (in German).
- Sichel, S.E., Valença, J.G., 1983. Geologia do Arqueano da região de Santa Barbara, Quadrilátero Ferrífero, MG. *Anais II. Simp. Geol. MG Bol. 3*: 197–208; Belo Horizonte, Brasil, Soc. Geol. Bras. (in Portuguese).
- Vahter, M.E., 1988. Arsenic. In: Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., Sager, P.R. (Eds.), *Biological monitoring of toxic metals*. Plenum Press, New York, London, pp. 303–321.
- Valberg, P.A., Beck, B.D., Boardman, P.D., Cohen, J.T., 1998. Likelihood ratio analysis of skin cancer prevalence associated with arsenic in drinking water in the USA. *Environ. Geochem. Health* 20, 61–66.
- Vieira, F.W.R., 1997. Genese das mineralizações auríferas do setor W do greenstone belt Rio das Velhas, M.G. Internal paper of the mapping and petrography group of Mineração Morro Velho S.A (in Portuguese).
- Vieira, F.W.R., Biasi, E.E., Lisboa, L.H., 1991. Geology of and excursion to the Morro Velho and Cuiabá mines. In: Fleischer, R., Grossi Sad, J.H., Fuzikawa, K., Ladeira, E.A. (Eds.), *Field and mine trip to Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Brazil Gold '91 Internat. Symp. on the Geology of Gold, Belo Horizonte*, pp. 87–99.
- Vieira, F.W.R., Simões, E.J.M., 1992. Geology of the Nova Lima area and excursion to the Raposos mine. Gold deposits modelling course at IUGS UNESCO Brazil.
- White, M.A., Sabbioni, E., 1998. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Union. X. A study of 13 elements in blood and urine of a United Kingdom population. *Sci. Total Environ.* 216, 253–270.
- WHO, 1993. *Guidelines for drinking water quality. Vol. 1, Recommendations 2nd ed.*, Geneva.

Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle (Minas Gerais state), Brazil.
Borba, R.P.^{1*}, Figueiredo, B. R.¹, Rawlins, B.G.² & Matschullat, J.³

¹Institute of Geosciences, Unicamp, Brazil; ²British Geological Survey, UK; ³Technical University of Freiberg, Germany; *(borba@ige.unicamp.br)

The gold production in alluvial placers in the Iron Quadrangle region started at the end of 17th century, and the gold production, up today, was around 540 ton. The tailings produced in the past by mining were discharged directly into drainage until 1980. The gold ore is rich in arsenic with the As/Au ratios ranging from 300 to 3000, and the arsenic discharged in drainage is estimated, at least, in 150000 ton.

The source of arsenic in rocks is the sulfides (pyrite and arsenopyrite) present in the ore. The weathering of the ore bodies promotes the oxidation of sulfides and the liberation of As to the environment.

In the Iron Quadrangle region, the highest arsenic concentrations occurs near mines, where the bottom sediments in rivers was contaminated by tailings discharge during three hundred years. In surface drainage water the dissolved arsenic concentration ranges from 2 to 160 µg/L, and in the sediments the concentrations ranges from 20 to 2830 mg/kg. Although the present mine operation do not contribute to this situation, there are a potential risk in some areas of arsenic harzad promoted, for instance, by the dispersion of old tailings by flooding; consumption of contaminated ground water; or water contamination.

Identification of metal-pollution sources using lead isotopes

¹FIGUEIREDO, B.R., ¹BORBA, R.P. and ²LAFON, J.M. ¹Institute of Geosciences, State University of Campinas, Unicamp, Campinas, Brazil; ²Center of Geosciences, Federal University of Pará, UFPa, Belém, Brazil.

The use of lead isotopic compositions of stream sediments to trace the sources of heavy metal pollution was successfully tested in two contrasting metallogenic regions in southeastern Brazil.

In a previous study, in the Ribeira Valley Pb-Zn province, the contaminated sediments yielded isotopic values ($1.06 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.11$) distinctly lower than those of sediments located upstream the mining areas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.16$) and within the range of a deposit type ($1.07 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.10$ in galena) that had contributed with the highest ore production in the region. No significant contribution of alternative sources (ores from different deposit types or imported ores processed at the Plumbum refinery) was recorded. (Moraes et al., 2000)

In the present study, in the Iron Quadrangle Au province (Nova Lima district), where the lead content in the ores is very low, the sediments (11 samples) yielded isotopic values ($1.14 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.25$) which plot linearly with those of the Neoarchean Fe-sulfide ores (5 samples). This linearity was interpreted as a mixing-line along which the lead from the ores underwent dilution through mixture with weathered Proterozoic country rocks. This method is being applied to other localities within the gold province to test how the Pb-isotopes contents in sediments could be widely used to discriminate heavy metal-pollution sources including mining districts where the Pb-content in the ores is very low.

(Moraes, R.P.; Figueiredo, B.R.; Lafon J-M Environmental Geology submitted)

A ORIGEM DA CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO NO QUADRILÁTERO FERRÍFERO (MG), BRASIL

R.P. Borba¹; B. R. Figueiredo²; B.G. Rawlins³; J. Matschullat⁴

¹borba@ige.unicamp.br - Instituto de Geociências, Unicamp, Brasil

²Instituto de Geociências, Unicamp, Brasil

³British Geological Survey, UK

⁴Technical University of Freiberg, Germany

Introdução

A produção de ouro em aluviões em diversos rios do Quadrilátero Ferrífero (MG) teve início no final do século 17. Na metade do século 18, com o declínio da produção aurífera dos aluviões, houve uma intensa busca das fontes primárias do ouro. Num primeiro momento os garimpeiros exploraram o minério superficial oxidado e, com o esgotamento deste, teve início a lavra subterrânea do minério fresco. Até os dias de hoje foram produzidas cerca de 540 t de ouro, a maior parte na mina de Morro Velho.

Os rejeitos produzidos no passado pelas minas de Morro Velho e Passagem eram lançados diretamente nas drenagens até 1980, quando barragens de rejeito entraram em operação, na Mina de Morro Velho, e a mina de Passagem suspendeu sua produção. O minério aurífero das diversas minas do QF é rico em As, possuindo uma razão As/Au que varia de 300 a 3000. O As lançado nas drenagens, com base na menor razão As/Au, é estimado em 150000 t. Atualmente, levando-se em consideração a produção aurífera das minas de Cuiabá e São Bento, são produzidas pelo menos 12000 t/ano de As.

Aspectos geológicos do QF e mineralização aurífera

O QF é constituído por quatro unidades geológicas principais: complexos metamórficos granito-gnaissicos, um greenstone belt arqueano (Supergrupo Rio das Velhas), metassedimentos e metavulcânicos do Paleoproterozóico (Supergrupo Minas), e metassedimentos do Mesoproterozóico (Grupo Itacolomi).

As mineralizações auríferas de maior importância no QF ocorrem nas rochas do greenstone belt Rio das Velhas, onde as formações ferríferas bandadas hospedam os corpos de minérios mais ricos em Au. Estes corpos de minérios, veios e lentes maciças, são compostos principalmente por quartzo, carbonato, mica e sulfetos. A mineralização está relacionada com alteração hidrotermal e zonas de cisalhamento.

O As em diferentes materiais geológicos

Os resultados aqui apresentados provêm de três campanhas de campo no QF (abril/97, junho/97, abril/98). O objetivo da pesquisa foi o estudo dos distritos mineiros mais importantes, i.e., Nova Lima, Santa Bárbara e Passagem de Mariana. Nestas áreas foram coletadas amostras de água superficial, sedimentos e minérios, primário e oxidado.

Em Nova Lima e arredores foram coletadas amostras de água e sedimentos em drenagens e rejeitos na bacia do Rio das Velhas (rios Velhas e Sabará, ribeirões do Queirós e Cardoso) próximos da Planta do Queirós, das minas de Cuiabá e Raposos e da pilha de rejeitos do Galo. Em Santa Bárbara foram amostrados as águas e sedimentos na bacia do Rio da Conceição (rios Caraça e Conceição), nas proximidades do prospecto Brumal. Em Passagem de Mariana, onde está localizada a mina de Passagem, houve a coleta de amostras de água e sedimentos na bacia do rio do Carmo.

Em cada ponto de coleta foram medidos em situ o pH, Eh, a condutividade e a temperatura, coletadas amostras de água não filtradas e amostras de sedimento. Em Nova Lima e Passagem de Mariana foram coletadas ainda cinco amostras de água filtradas (membrana 0,45µm). Algumas amostras foram acidificadas com ácido clorídrico e outras com ácido nítrico. A alcalinidade do bicarbonato foi determinada numa amostra não acidulada por titulação com ácido sulfúrico (0,16N) e indicador verde de bromocresol. As amostras filtradas tiveram seus cations determinados por ICP-AES e seus anions por cromatografo de íons, ambos pelo British Geological Survey. A concentração do As dissolvido, e sua especiação, foram determinadas por fluorescência atômica no British Geological Survey. O As total (dissolvido + suspensão) foi determinado em amostras não filtradas por HG-AAS no Instituto de Geociências-Unicamp. As amostras de sedimento, com aproximadamente um quilo, foram armazenadas em potes de polietileno. Posteriormente estas amostras foram secas ao natural e passadas em peneiras de nylon. As alicotas peneiradas das amostras de sedimento inferiores a 63 µm foram submetidas a digestão parcial (HCl + HNO₃) e analisadas por ICP-AES para 32 elementos na GEOSOL.

O pH em todas bacias, medidos nos locais de coleta das amostras, é neutro, variando de 6.5 a 8.

Na bacia do Rio das Velhas predominam os íons HCO₃ e Ca, com exceção do ribeirão do Queirós onde o SO₄ é o principal ânion. Nesta bacia foram encontradas concentrações de As dissolvido superior a 3 vezes (160 µg/L) o valor permitido pela resolução CONAMA (1986) para água potável (50 µg/L). Nos sedimentos o As atinge teores de 2830 mg/kg no Ribeirão do Cardoso, nas vizinhanças da antiga pilha de rejeitos do Galo.

Nas amostras de água da bacia do Rio do Carmo, próximo à mina de Passagem e à cidade de Mariana, na porção sul do QF, os principais íons encontrados foram: HCO₃, SO₄, Ca e Na. As concentrações de As obtidas, máximo de 70 µg/L, foram inferiores às da bacia do Rio das Velhas, porém atingem níveis superiores aos permitidos para água potável. O As também está presente nos sedimentos em altas concentrações, com até 858 mg/kg.

Nas amostras de água filtradas das bacias do Rio das Velhas e do Rio do Carmo a quantidade de As³⁺ detectada foi, em alguns casos, superior a 80% do As dissolvido presente na amostra (As⁺³ e As⁺⁵).

Na porção oeste do QF, próximo à cidade de Santa Barbara, esta localizada a mina de São Bento. As concentrações de As obtidas em águas e sedimentos da bacia do Rio da Conceição foram consideravelmente menores do que nas duas outras áreas. Nas amostras de água (não filtradas) a concentração máxima de As (dissolvido + suspensão) obtida foi de 8 µg/L. Nos sedimentos o máximo teor de As encontrado foi de 47 mg/kg.

Em tratamentos estatísticos realizados com os dados químicos das amostras de sedimentos, feitos individualmente para cada bacia, a melhor correlação do As se dá com o cobre, com valores de até 0,9.

Nas rochas do greenstone belt Rio das Velhas o As ocorre em sulfetos. Os principais sulfetos presentes nos corpos de minério, das diferentes minas, são pirita, pirrotita e arsenopirita, e como menores ocorrem calcopirita, galena e esfalerita.

Nestes sulfetos o As ocorre em minerais como arsenopirita (FeAsS) e como traço na pirita (FeS₂). Análises de microsonda eletrônica em grãos de pirita, da mina de Cuiabá, detectaram até 0,7 %, em peso, de As na pirita. Nas amostras de minério oxidado investigações preliminares, com microscópio eletrônico de varredura, indicaram a presença do As, possivelmente adsorvido, em oxi-hidróxidos de Fe-Mn. Deste modo, o beneficiamento deste minério aurífero produz rejeitos ricos em As. Atualmente, existe um controle ambiental dos rejeitos das plantas de beneficiamento mineral e nos efluentes por elas lançados nas drenagens. Como exemplo pode ser citada a Planta do Queirós (Mineração Morro Velho) onde existem estratégias sofisticadas para a

prevenção da contaminação das águas por As, o que inclui uma planta específica para o tratamento dos rejeitos ricos em As. A maior concentração de As dissolvido encontrada nos efluentes da Planta do Queirós foram inferiores aos limites (50 µg/L) permitidos pelos órgãos de controle ambiental.

Por outro lado, amostras da antiga pilha de rejeitos do Galo apresentaram os teores de As mais elevados da região, com valores superiores a 5000 mg/Kg. Estes rejeitos são drenados pelo ribeirão do Cardoso diretamente para o rio das Velhas, próximo à cidade de Nova Lima, onde foram encontrados os mais elevados teores de As em água e sedimento.

Discussões

Na gênese das mineralizações auríferas mesotermiais hospedadas em greenstone belts do QF, participam fluidos de origem profundas que transportam, além do ouro, elementos como Ag, As, Sb, B, Cu, Pb e Zn, proporcionando um enriquecimento destes elementos nas rochas mineralizadas em relação às rochas não mineralizadas. No norte da Europa, na região de Barents, um mapeamento geoquímico ambiental regional identificou anomalias de As, em solos, nas proximidades de mineralizações auríferas hospedadas num greenstone belt. As anomalias constadas nos horizontes B e C foram consideradas naturais, refletindo o background regional derivado da decomposição das rochas sotopostas a estes solos (Reimann et al., 1998). O enriquecimento de As em rochas mineralizadas também ocorre no QF, onde foram encontrados nas formações ferríferas bandadas mineralizadas, do Grupo Nova Lima, teores de As de até 4800 mg/kg, cerca de 40 vezes os achados nas formações ferríferas não mineralizadas (Raposo & Ladeira, 1995). A atuação do intemperismo sobre os corpos de minério e suas hospedeiras em superfície (rochas do Grupo Nova Lima - greenstone belt Rio das Velhas), promove a oxidação dos sulfetos e a liberação do As para o ambiente. Parte do As liberado pode ser retido nos oxi-hidróxidos de Fe-Mn presentes nas rochas alteradas, como observado no minério oxidado. A porção não retida pelos oxi-hidróxidos de Fe-Mn pode ser lixiviada para o lençol freático ou carregada pela drenagem superficial. A contaminação natural por As em águas subterrâneas pode ocorrer independente da atividade antrópica como observado nos Estados Unidos (Peters et al., 1999), Canada (Boyle et al., 1998) e Índia (Chatterjee et al., 1995), estando relacionada com a liberação natural do As contido em rochas nos aquíferos, situação passível de ocorrer no QF. Pode-se portanto esperar que o background para o As, em sedimentos e água superficial e subterrânea, seja naturalmente mais elevado próximo às mineralizações auríferas. Levando-se em consideração as inúmeras ocorrências de mineralizações auríferas no QF (vide Ladeira, 1988), pode-se esperar um background relativamente elevado para As na região. A correlação positiva As-Cu encontrada nos sedimentos reflete a presença, no minério, da arsenopirita, pirita, e da calcopirita, este último a única fonte de cobre nas rochas, o que atesta que a fonte principal do As nos sedimentos são as mineralizações auríferas.

Além da liberação natural do As das rochas, via intemperismo das mesmas, as altas concentrações de As encontradas nos sedimentos e águas, que ocorrem próximas às minas, se devem aos rejeitos que foram despejados nas drenagens ao longo de 300 anos de mineração e aos paleorejeitos depositados ao longo dos rios.

A contaminação dos sedimentos pode trazer risco devido às bacias de inundação que se formam ao longo dos rios durante as cheias. Nestas bacias há a deposição de sedimentos durante as cheias e, após o rebaixamento das águas, muitos destes locais são utilizados para agricultura, o que pode introduzir o As na cadeia biológica e alimentar, levando a uma contaminação dos consumidores destes alimentos. Os sedimentos contaminados funcionam como um estoque de As, que pode ser liberado para a drenagem ou até para o aquífero, ou ainda pode proporcionar a contaminação de peixes.

A ingestão de águas poluídas, com altos teores de As, é o principal modo de contaminação humana. No QF, as altas concentrações de As encontradas nas águas representam

um elevado risco à saúde humana. Os teores de As dissolvido encontrados são elevados, com até dezesseis vezes os valores recomendados pelo WHO (1993) para água potável (10 µg/L). Além disto, em muitas amostras, o As⁺³ (mais tóxico do que o As⁺⁵) é a principal espécie presente. Num monitoramento humano (Matschullat et al., 1999), realizado em amostras de urina de crianças em Nova Lima e Brumal, foram encontrados valores anômalos de As. O modo de contaminação ainda esta indeterminado, entretanto os referidos autores postulam ingestão de solo e água como possíveis fontes de contaminação.

Conclusões

O QF possui uma anomalia natural de As, esta anomalia está relacionada com a gênese dos depósitos auríferos mesotermiais hospedados no greenstone belt Rio das Velhas, onde fluidos provenientes de zonas profundas carregam o As do manto até as rochas supracrustais.

O intemperismo das rochas com teores anômalos de As promovem a liberação destes para os sedimentos, água superficial e subterrânea.

Além dos processos naturais também fatores antrópicos influenciam a dispersão do As no QF. Estima-se que durante os três séculos de mineração aurífera no QF foram lançadas cerca de 150.000 t de As diretamente nas drenagens.

Atualmente, as principais fontes de contaminação antrópica são passivos ambientais pontuais (solos contaminados, antigas pilhas de rejeito, antigas minas) devido aos três séculos de mineração. A lavra e beneficiamento atual das minas em operação funcionam de acordo com os regulamentos ambientais.

O risco potencial de um acidente ambiental no QF está relacionado a contaminação de solos, utilizados para agricultura, e água potável e de irrigação. Para se evitar e controlar a situação já existente é necessário realizar um inventário das fontes pontuais de poluição e elaborar um plano de mitigação. Cuidados devem ser tomados também com relação ao consumo de água subterrânea, e mesmo água superficial tratada, uma vez que os efeitos tóxicos do As podem levar muitos anos para se pronunciarem e o tratamento convencional de águas não remove o As dissolvido.

Agradecimentos – Os autores são gratos à Fapesp (Processos n^{os} 97/14446-6 e 96/7839-9), ao BGS e ao DAAD pelo suporte financeiro ao desenvolvimento desta pesquisa.

Bibliografia

- BOYLE, D.R.; TURNER, R.J.W.; HALL, G.E.M. (1998) Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of na island community, Bowen Island, British Columbia. *Environ. Geochem. Health*, **20**(4): 199-212.
- CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B.K.; CHOWDHURY, T.R.; SAMANTA, G. CHAKRABORTI, D. (1995) Arsenic in ground waterin six districts of West Bengal, Índia: the Biggest Arsenic Calamity in the World. Part 1: Arsenic species in drinking water and urine of affected people. *Analyst*, **120**: 643-650.
- CONAMA (1986) Resolução CONAMA n ° 20, de junho de 1986 – Resolução do CONAMA – 1984/86, Brasília: SEMA, 92p.
- LADEIRA, E.A. -1988 - Metalogenia dos depósitos de ouro do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais,Brasil. In: SCHOBENHAUS,C. & COELHO,C.E.S., coord. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília, DNPM/CVRD,v.3, p. 301-375.
- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.F.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. (1999) Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Appl. Geochem.*, **in press**.

- PETERS, S.C.; BLUM, J.D.; KLAUE, B.; KARAGAS, M.R. (1999) Arsenic occurrence in New Hampshire drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, **33**(9): 1328-1333.
- RAPOSO, F.O. & LADEIRA, E. (1995) Padrões de terras-raras de algumas formações ferríferas arqueanas do Quadrilátero Ferrífero. *A Terra em Revista*, **1**(0): 19-23.
- REYMANN, C.; AYRAS, M.; CHEKUSHIN, V.; BOGATYREV, I.; BOYD, R.; CARITAT, P.; DUTTER, R.; FINNE, T.E.; HALLERAKER, J.H.; JAEGER, O.; KASHULINA, G.; LEHTO, O.; NISKAVAARA, H.; PAVLOV, V.; RAISANEN, M.L.; STRAND, T.; VOLDEN, T. (1998) *Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region*. Geological Survey of Norway, 745p.
- WHO (1993) *Guidelines for drinking water quality*. World Health Organization. Geneva, 188p.

GEOLOGIC-ENVIRONMENTAL MODELLING OF MESOTHERMAL GOLD DEPOSITS IN THE IRON QUADRANGLE GOLD PROVINCE, BRAZIL

Figueiredo, B.R.¹; Borba, R.P.¹; Matschullat, J.²; Rawlins, B.³

¹Institute of Geosciences, Unicamp, Brazil

²Freiberg University of Mining and Technology, Germany

³British Geological Survey, UK

Introduction

Since colonial times until recently, the Iron Quadrangle (IQ), State of Minas Gerais, has been the most important and productive gold province in Brazil. In that province, the world-class gold deposits of Morro Velho and Passagem Mariana, as well as several other medium to small size deposits can be classified as mesothermal lode-gold deposits. Gold deposits of this class account for ca. one third of the world gold production. Together with lateritic deposits, the mesothermal gold deposits in ancient volcanic-sedimentary terranes are among the most promising targets for future gold production in Brazil.

According to Groves (1993), Kerrich (1993) and others, the majority of these gold deposits shares many attributes as following:

- i) They formed mainly during the late Archean and Paleoproterozoic;
- ii) Gold is associated with pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite which are the major phases in the ores, whereas base-metal (Cu, Zn and Pb) sulfides are subordinate phases (gold-only deposit type);
- iii) The geochemical signature includes Au, Ag and As, sometimes W, B, Sb, Te, B, Pb and minor Cu and Zn. Country rocks may be enriched in carbonate, S and LILE;
- iv) Gold, sulfur and arsenic, originating in the lower crust or in the mantle, were usually transported by metamorphic low salinity H₂O-CO₂-CH₄ fluids and were deposited in the mesozone (amphibolite-greenschist transition);
- v) These deposits are epigenetic, associated with reactivated shear zones and occur in convergent plate margins and collision zones.

The Iron Quadrangle gold deposits

Presently, there are only a few producing mines in the Iron Quadrangle (Morro Velho, Raposos, Cuiabá and São Bento), all of them using quite modern extraction and beneficiation technologies. The famous Passagem Mariana mine is now closed, like

a great number of smaller gold mines (Caeté, Juca Vieira, Santa Quitéria, etc). Today, the Iron Quadrangle contributes ca. 1/7 of Brazil's gold annual production (about 70 t in the nineties), but more than 500 t are estimated to have been extracted from the mines in the past.

Gold mineralizations in all these deposits are related to sedimentary and volcanic rocks of the late Archean Nova Lima Group, which have been sheared and hydrothermally altered. Gold is associated with iron sulfides and arsenides, quartz, carbonate, magnetite (São Bento), tourmaline (Passagem Mariana) and minor sphalerite, chalcopyrite and galena. Among the gold deposits hosted in the same geologic unit (Nova Lima Group) only the Bico de Pedra deposit contains significant amount of base-metal sulfides and bismuth, which is probably due to a more important contribution of felsic magmatism (Borba and Figueiredo, 1996). Preliminary investigation of oxidation zones points to immobilization of arsenic either as an insoluble secondary phase (e.g. Fe-arsenate) or adsorbed in Fe-Mn oxide-hydroxide mixtures. Acid Mine Drainage is unlikely to form in the ore deposits that underwent extensive hydrothermal carbonate alteration.

Arsenic distribution in the environment

In a list of mining-related toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Zn, Cu and Bi), arsenic deserves more attention by researchers and authorities in respect to gold production in the Iron Quadrangle. The average As/Au ratios in the ores can be as high as 3000. In the past, the mining companies used to produce As-oxide as a byproduct both in Nova Lima and Passagem Mariana. All over the region, the dressing materials were at best stored along the rivers (e.g. Cardoso creek in Nova Lima) or simply thrown in the drainage (e.g. Carmo river in Passagem Mariana). Nowadays, big dams have been built to store the tailings and the effluents are being treated according to environmental regulations. In the Queiroz industrial complex (Nova Lima), a beneficiation unit is exclusively dedicated to remove arsenic from the effluents, which is converted to iron arsenate before buried in protected sites within the property.

The present study was carried out in three mining areas with focus on surface water and stream sediments. These areas were: (i) Nova Lima - Sabará region and the Velhas river; (ii) São Bento-Brumal districts and the Conceição river and (iii) Passagem Mariana district and the Carmo river.

Surface water and sediments

Water samples were collected at selected stations along these three rivers and some of their tributaries (Aug. 1996, Jun. 1997 and Apr. 1998). Total As in non-filtered water samples fall systematically below the permitted concentration levels (50 µg/L), with an exception at the Cardoso creek near the Morro Velho mine (160 µg/L, Jun. 1997). The less toxic As⁺⁵ complexes seem to be slightly more abundant than the As⁺³ complexes in surface water. Elevated heavy metal concentrations were not found in filtered water samples.

On the other hand, the active stream sediments sampled at the same stations showed, in general, As concentrations exceeding the permitted limits (8 µg/g). These concentrations ranged from 107 to 558 µg/g in the Velhas river, 11 to 158 µg/g in the Conceição river (the highest As values found in the Brumal creek where no modern mine was open yet), and from 22 to 858 µg/g in the Carmo river, the highest values found near the Mariana city and the Bandeirantes garimpo. Concerning other toxic elements, the river sediments in the Iron Quadrangle show elevated Cu, Pb and Zn concentrations. In the Conceição river also elevated concentrations for Cd were found (5-48 µg/g). A common feature of the Iron Quadrangle river sediments is that arsenic concentrations are positively correlated with Cu and Mg contents, elements that are concentrated in the ores (sulfides) and alteration zone (carbonates) of the gold deposits.

Old tailings, soils and plants

High As and heavy metals concentrations in sediments (sometimes in surface water) are always related to the presence of old tailing deposits, contaminated soils (near the old As factories) and other mining waste in the vicinities. In the Nova Lima district the most polluted areas are the Galo hill (old As factory) and soils above the old tailings along the Cardoso creek. Other point sources of As pollution are still to be mapped in the Iron Quadrangle.

A great amount of Typha plant occurs at the run off end of the Queiroz tailings dam. Samples of these plants standing both under water and at dry soil were analyzed by one of us (B.Rawlins). Concentrations ranging from 25 to 5886 µg/g As were found in the roots and 7-160 µg/g in the shoots, whereas much lower As contents were found in the plants stems, heads and cane crops (3-5 µg/g). Arsenic concentration values

showed, as expected, high negative correlation coefficients with phosphorous (As and P compete during the plant metabolism) and high positive correlation coefficients with Cu, Fe and Cr.

Human monitoring

Matschullat et al. (1999) analyzed urine samples collected from school-children (around 10 years old) in the Nova Lima and Brumal mining districts (Apr. 1998). Of a total sample population of 126 urine samples, about 20% showed arsenic content above 40 µg/L (total As) which is considered an elevated value indicating that adverse health effects cannot be excluded on long-term basis for this category. On the other hand, no elevated concentrations for Cd (> 3 µg/L) or Hg (> 20 µg/L) in urine were found in that campaign.

Concluding remarks

A list of some diagnostic geological and environmental characteristics of mesothermal gold districts in the Iron Quadrangle is presented below:

1. The most toxic element present in the mesothermal gold ores in the Iron Quadrangle is arsenic often associated with minor Zn, Cu, Pb and Cd. Mercury is uncommon and may have been introduced in the environment by small scale mining.
2. Arsenic is expected to be immobilized during the weathering (oxidation) of the gold ores either as some insoluble secondary mineral (e.g. Fe-arsenate) or adsorbed in Fe-Mn oxide-hydroxide mixtures.
3. The secular gold mining activity in the Iron Quadrangle is responsible for the present As concentrations in stream sediments well above the permitted limit (8 µg/g).
4. The concentrations of dissolved As in surface water lie below the permitted 50 µg/L level and the less toxic As⁺⁵ complexes seem to be slightly more abundant than the As⁺³ complexes in the current pH and Eh conditions of surface water.
5. Elevated total As contents in surface water are closely related to visible sources as old tailings and effluents from mines and ore beneficiation plants. Enrichment in carbonate (hydrothermal zones) contributes to neutralize the mining acid drainage originated from sulfide oxidation.
6. Arsenic competes with phosphorous in plants growing on As-poisoned soils. Coincidentally, a high positive correlation between As and Cu (Mg and Fe) was found

both in poisoned plants and in contaminated stream sediments. The As-Cu-Mg-Fe geochemical signature may point to the gold mineralizations as the main source of As contamination in the Iron Quadrangle.

7. Adverse effects of arsenic poisoning in humans can not been ignored in some areas of the Iron Quadrangle. In these areas, human settlement on polluted soils (old tailings, ore piles etc) has to be discouraged and a periodical monitoring of drinking water (e.g. domestic wells) and food should be mandatory.

Further studies all over the Iron Quadrangle are necessary to improve this model that can be used in other regions. Currently, the main problem to deal with is the polluted environment inherited from the past. Low cost solutions must be tried following an increasing understanding of natural processes, implementation of technologies and increasing consciousness of authorities and civil organizations. That would favour about four million people who currently live in the Iron Quadrangle region.

Acknowledgement

The present study was financially supported by Fapesp (grants 96/7839-9 and 97/14446-6), DAAD and the BGS.

References

- Borba, R.P., Figueiredo, B.R. Influence of felsic plutonism on the Bico de Pedra gold deposit formation, Rio das Velhas greenstone belt, Iron Quadrangle, MG. In: Brazilian Geol. Congress, 39, Salvador, Brazilian Geological Society, Proceedings, vol. 3, p. 331-332, 1996 (in Portuguese).
- Figueiredo, B.R.; Castro, A.G.; Rawlins, B.G.; Borba, R.P.; Fontenelle, G. A. Environmental monitoring for arsenic in the Nova Lima mining-metallurgic district, Minas Gerais, Brazil. In: Brazilian Geol. Congress, 40, Belo Horizonte, Brazilian Geological Society, Proceedings, p. 244, 1998 (in Portuguese).
- Groves, D.I. The crustal continuum model for late-Archean lode-gold deposits of the Yilgarn Block, Western Australia. *Mineral. Deposita*, 28, n. 6, p. 366-374, 1993.
- Kerrick, R. Perspectives on genetic models for lode gold deposits. *Mineral. Deposita*, 28, p. 362-365, 1993.
- Matschullat, J.; Borba, R.P.; Deschamps, E.; Figueiredo, B.R.; Gabrio, T.; Schwenk, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, 1999 (in print).

MONITORAMENTO AMBIENTAL DO ARSÊNIO NO DISTRITO MINERO-METALÚRGICO DE NOVA LIMA, MINAS GERAIS, BRASIL

Bernardino R. Figueiredo – IG-Unicamp – berna@ige.unicamp.br

Armando G. Castro – Minorco Gold Ltd.

Barry G. Rawlins – British Geological Survey

Ricardo P. Borba – IG-Unicamp

Gustavo A. Fontenelle – Minorco Gold Ltd.

O distrito minero-metalúrgico de Nova Lima, a sudeste da metrópole Belo Horizonte, MG, abrange as minas de Morro Velho e Raposos, as plantas de beneficiamento e metalurgia de ouro da Mina Velha (desativada) e do Queiroz, esta última também destinada ao tratamento do minério da mina Cuiabá. Essas jazidas são exemplos de depósitos mesotermiais de ouro e sulfetos, depositados a partir de fluidos de origem profunda, ricos em arsênio. A arsenopirita pode alcançar percentagens significativas nesses minérios. Consequentemente, a esses tipos de depósitos são frequentemente associadas anomalias naturais importantes de arsênio. As atividades de aproveitamento desses depósitos são também responsáveis pela exposição dos minérios à alteração e consequente aporte adicional de As ao ambiente.

Em 1997 foi realizado um estudo geoquímico no distrito de Nova Lima com o objetivo de monitorar os percursos do As em águas superficiais e subterrâneas, sedimentos de corrente, solos e bacias de rejeito atuais e antigas. Embora com a anuência da MMV, esse estudo foi realizado por profissionais de duas entidades independentes, UNICAMP e BGS.

Os resultados obtidos indicaram que os teores de As nos efluentes das plantas industriais encontram-se abaixo dos limites fixados pelo CONAMA (50 ug/l) e que, portanto, as medidas de contenção do As adotadas pela MMV estão sendo suficientes. O mesmo foi

encontrado para as amostras de água subterrânea e as coletadas no Rio das Velhas à jusante de Nova Lima. Em sedimento de corrente do Rio das Velhas foi obtida a concentração de 50 mg/kg o que também não representa uma situação de risco embora extrapole o limite CONAMA (8 mg/kg).

Uma situação anormal foi notada na desagüe do Ribeirão do Cardoso no Rio das Velhas, ribeirão que recebe o esgoto sanitário da cidade de Nova Lima, onde foram encontradas concentrações de 160 ug/l As em água. Se bem acima do limite de 10 ug/l da Organização Mundial da Saúde para água potável, esse valor ainda está abaixo do padrão de qualidade de água da classe II, fixado pelo COPAM em 500 ug/l. Teores altos de As também foram encontrados em sedimento de corrente no mesmo local. Esses altos teores estão provavelmente relacionados à presença de paleo bacias de rejeitos e de solos contaminados, originados de xistos e minérios ricos em arsenopirita, ao longo do Ribeirão do Cardoso.

Esses resultados revelam que a liberação, sob controle, de elementos tóxicos é plenamente possível através da utilização das tecnologias modernas, acessíveis às empresas de mineração organizadas.

Por outro lado, a existência de passivos ambientais, com origem localizada em um passado de mineração secular, quando não estavam disponíveis as tecnologias de prevenção atuais, constitui um desafio a ser enfrentado pelos vários agentes sociais interessados: a comunidade, governos, instituições ambientais, universidades e empresas.

(Apoio Fapesp Proc. no. 96/7839-9 e BGS Project R6491)